

516,573

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 10 月 28 日 (28.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/092285 A1

(51) 国際特許分類⁷: C09C 3/10, B41J 2/01

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/005216

(22) 国際出願日: 2004 年 4 月 12 日 (12.04.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願2003-108453 2003 年 4 月 11 日 (11.04.2003) JP

特願2003-108456 2003 年 4 月 11 日 (11.04.2003) JP

特願2003-108458 2003 年 4 月 11 日 (11.04.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): セイコーエプソン株式会社 (SEIKO EPSON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1630811 東京都新宿区西新宿 2 丁目 4 番 1 号 Tokyo (JP). 御国色素株式会社 (MIKUNI SHIK-ISO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒6710234 兵庫県姫路市御国野町国分寺 1 3 8 - 1 Hyogo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 片岡 修一 (KATAOKA, Shuichi) [JP/JP]; 〒3928502 長野県諏訪市大和 3 丁目 3 番 5 号 セイコーエプソン株式

会社内 Nagano (JP). 石本文治 (ISHIMOTO, Bunji) [JP/JP]; 〒3928502 長野県諏訪市大和 3 丁目 3 番 5 号 セイコーエプソン株式会社内 Nagano (JP). 水谷 啓 (MIZUTANI, Akira) [JP/JP]; 〒3928502 長野県諏訪市大和 3 丁目 3 番 5 号 セイコーエプソン株式会社内 Nagano (JP). 岡本 直樹 (OKAMOTO, Naoki) [JP/JP]; 〒6710234 兵庫県姫路市御国野町国分寺 1 3 8 - 1 御国色素株式会社内 Hyogo (JP). 宮崎 由昭 (MIYAZAKI, Yoshiaki) [JP/JP]; 〒6710234 兵庫県姫路市御国野町国分寺 1 3 8 - 1 御国色素株式会社内 Hyogo (JP). 安田 いずみ (YASUDA, Izumi) [JP/JP]; 〒6710234 兵庫県姫路市御国野町国分寺 1 3 8 - 1 御国色素株式会社内 Hyogo (JP). 白神 智行 (SHIRAGA, Tomoyuki) [JP/JP]; 〒6710234 兵庫県姫路市御国野町国分寺 1 3 8 - 1 御国色素株式会社内 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 稲葉 良幸, 外 (INABA, Yoshiyuki et al.); 〒1066123 東京都港区六本木 6-10-1 六本木ヒルズ森タワー 23 階 TMI 総合法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,

[続葉有]

(54) Title: PIGMENT DISPERSION AND INK COMPOSITION AND INK SET BOTH CONTAINING THE SAME

(54) 発明の名称: 顔料分散液、並びにこれを用いたインク組成物及びインクセット

(57) Abstract: A pigment dispersion which can realize an excellent gloss, bronzing prevention, and storage stability of an ink composition; an ink composition; and an ink set. The pigment dispersion is characterized by comprising at least a pigment, an aqueous medium, a hydrophobic monomer/hydrophilic monomer copolymer resin, and a urethane resin. The ink composition is characterized by comprising at least the pigment dispersion and an aqueous medium. The ink set is characterized by including the ink composition.

(57) 要約:

本発明は、優れた光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を実現することのできる顔料分散液、インク組成物、及びインクセットを提供することを目的とする。本発明は、顔料と、水性媒体と、疎水性モノマーと親水性モノマーとの共重合樹脂と、ウレタン樹脂と、を少なくとも含むことを特徴とする顔料分散液、並びに、前記顔料分散液と水性媒体とを少なくとも含有してなることを特徴とするインク組成物、及び、前記インク組成物を少なくとも備えてなることを特徴とするインクセットを提供するものである。

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/092285 A1



ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

顔料分散液、並びにこれを用いたインク組成物及びインクセット

5 技術分野

本発明は、記録画像の優れた光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を実現することのできる顔料分散液、並びにこれを含んでなるインク組成物及び該インク組成物を備えてなるインクセットに関し、特にカラー画像の優れた光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を実現することのできる顔料分散液、並びにこれを含んでなるインク組成物及び該インク組成物を備えてなるインクセットに関する。

背景技術

従来から、インクジェット記録用インクや筆記具用インク等の着色剤として、
15 その耐水性や耐光性等の堅牢性に優れることから、顔料が多数利用されている。顔料は水への溶解性がないため、インク組成物に使用する際には顔料を水中に微粒子で安定に分散することが重要である。このような顔料を着色剤とするインク組成物は一般に、顔料を水に濡れやすくし、顔料の沈降を防止する等の観点から、顔料と液媒体と分散剤からなる混合物を分散機等で分散処理を行うことにより顔料分散液を調製し、該顔料分散液に必要な応じて各種添加剤を添加して製造されている。このように、インク組成物を製造するに際して、顔料は、
20 顔料分散液の状態として用いられることが多く、特にインク組成物とした際の特性に影響を与えることから、顔料分散液に関する種々の技術が開発されている（例えば、米国特許第5696182号明細書参照）。

25 しかし、これまでの顔料分散液では、インク組成物として調製した際に、それによって形成されるカラー画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性の同時成立を実現できていない。すなわち、これまでの顔料分散液を調製して得られるインク組成物では、カラー画像の光沢性が十分ではなく、また、吐出された顔料の粒度分布により、見る角度によって記録表面がブロン

ズ色に呈色する、いわゆるブロンズ化と呼ばれる現象が発生して高画質が実現できず、さらに、インク組成物の保存安定性も十分ではなかった。

- 5 従って、本発明の課題は、優れた光沢性、及びブロンズ防止性を有するカラー画像形成のための優れた保存安定性を有するインク組成物を調製することのできる顔料分散液を提供することにある。また、本発明の別の課題は、このような顔料分散液を用いて、優れた光沢性、及びブロンズ防止性を有するカラー画像を形成することのできる優れた保存安定性を有するインク組成物及びインクセットを提供することにある。

10 発明の開示

本発明者等は、鋭意研究した結果、次に示す a ～ c の顔料分散液それぞれが、前記課題を解決し得ることの知見を得た。

- 15 a : 顔料と、水性媒体と、疎水性モノマーと親水性モノマーとの共重合樹脂と、ウレタン樹脂と、を少なくとも含む顔料分散液であって、前記共重合樹脂及び前記ウレタン樹脂は、1 / 2 ～ 2 / 1 の重量比（前者 / 後者）である顔料分散液。

- 20 b : 顔料と、水性媒体と、疎水性モノマーと親水性モノマーとの共重合樹脂と、ウレタン樹脂と、を少なくとも含む顔料分散液であって、前記共重合樹脂の含有量は、前記顔料 100 重量部に対して 10 ～ 50 重量部であり、前記ウレタン樹脂の含有量は、前記顔料 100 重量部に対して 10 ～ 40 重量部である顔料分散液。

c : 顔料と、水性媒体と、疎水性モノマーと親水性モノマーとの共重合樹脂と、ウレタン樹脂と、を少なくとも含む顔料分散液であって、前記共重合樹脂の酸価は、50 ～ 320 である顔料分散液。

- 25 本発明は、前記知見に基づきなされたもので、顔料と、水性媒体と、疎水性モノマーと親水性モノマーとの共重合樹脂と、ウレタン樹脂と、を少なくとも含む顔料分散液を提供することにより、前記課題を解決したものである。

また、本発明は、下記 A ～ C の顔料分散液を好ましく提供する。

A : 顔料と、水性媒体と、疎水性モノマーと親水性モノマーとの共重合樹脂

と、ウレタン樹脂と、を少なくとも含み、前記共重合樹脂及び前記ウレタン樹脂は、 $1/2 \sim 2/1$ の重量比（前者／後者）であることを特徴とする顔料分散液。

5 B： 顔料と、水性媒体と、疎水性モノマーと親水性モノマーとの共重合樹脂と、ウレタン樹脂と、を少なくとも含み、前記共重合樹脂の含有量は、前記顔料100重量部に対して10～50重量部であり、前記ウレタン樹脂の含有量は、前記顔料100重量部に対して10～40重量部である顔料分散液。

10 C： 顔料と、水性媒体と、疎水性モノマーと親水性モノマーとの共重合樹脂と、ウレタン樹脂と、を少なくとも含み、前記共重合樹脂の酸価は、50～320である顔料分散液。顔料と、水性媒体と、疎水性モノマーと親水性モノマーとの共重合樹脂と、ウレタン樹脂と、を少なくとも含み、前記共重合樹脂の酸価は、50～320である顔料分散液。

15 また、本発明は、前記顔料分散液と水性媒体とを少なくとも含有してなることを特徴とするインク組成物を提供することにより、前記別の課題を解決したものである。

更に、本発明は、前記インク組成物を少なくとも備えてなることを特徴とするインクセットを提供することによっても、前記別の課題を解決したものである。

20 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明をその好ましい実施形態に基づいて詳細に説明する。

実施形態A

（顔料分散液）

25 本実施形態Aの顔料分散液は、顔料と、水性媒体と、疎水性モノマーと親水性モノマーとの共重合樹脂と、ウレタン樹脂と、を少なくとも含み、前記共重合樹脂及び前記ウレタン樹脂は、 $1/2 \sim 2/1$ の重量比（前者／後者）からなるものである。

このように、本実施形態Aの顔料分散液は、2種の特定樹脂を特定の重量比で含有させることにより、優れた光沢性、及びブロンズ防止性を有する画像形

成のための優れた保存安定性を有するインク組成物の調製を可能とし、ひいては、記録画像の光沢性、ブロンズ防止性の他、吐出安定性、目詰まり防止性、発色安定性や銀塩に匹敵する高画質を実現したものである。本実施形態Aの顔料分散液は、上記のように記録画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を両立させることができ、中でも、特に光沢性は極めて良好である。

また、本実施形態Aにおいては、後述するように、顔料として有機顔料を用いた場合には、特にカラー画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を向上させるためのインク組成物を調製することができ、ひいては、カラー画像の光沢性、ブロンズ防止性の他、吐出安定性、目詰まり防止性、発色安定性や銀塩に匹敵する高画質を実現することができる。

尚、本明細書において、樹脂の重量は、全て固形分換算量を示す。

上記疎水性モノマーと親水性モノマーとの共重合樹脂（例えば、スチレンー、アクリル酸樹脂である）は、顔料を分散させるための分散用樹脂として主に機能する。当該共重合樹脂は、顔料に吸着して分散性を向上させる。上記ウレタン樹脂は、記録画像の光沢性向上や密着性向上や経時安定性向上のための定着用樹脂として主に機能する。

疎水性モノマーの具体例としては、たとえばメチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルアクリレート、n-プロピルメタクリレート、iso-プロピルアクリレート、iso-プロピルメタクリレート、n-ブチルアクリレート、n-ブチルメタクリレート、sec-ブチルアクリレート、sec-ブチルメタクリレート、tert-ブチルアクリレート、tert-ブチルメタクリレート、n-ヘキシルアクリレート、n-ヘキシルメタクリレート、n-オクチルアクリレート、n-オクチルメタクリレート、iso-オクチルアクリレート、iso-オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、デシルアクリレート、デシルメタクリレート、ラウリルアクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルアクリレート、ステアリルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロ

- ピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ジメチルアミノエチルアクリレート、2-ジメチルアミノエチルメタクリレート、2-ジエチルアミノエチルアクリレート、2-ジエチルアミノエチルメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、フェニルアクリレート、フェニルメタクリレート、ノニルフェニルアクリレート、ノニルフェニルメタクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンテニルメタクリレート、ボルニルアクリレート、ボルニルメタクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、グリセロールアクリレート、グリセロールメタクリレート、スチレン、メチルスチレン、ビニルトルエンなどをあげることができる。これらは、単独でまたは2種以上を混合して用いてもよい。

25 親水性モノマーの具体例としては、たとえばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸などをあげることができる。

前記疎水性モノマーと親水性モノマーとの共重合樹脂（以下、単に「共重合樹脂」ともいう）は、カラー画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を両立するとともに一層光沢性に優れたカラー画像を形成できる観点からは、スチレンー（メタ）アクリル酸共重合樹脂、スチレンーメチル

スチレンー（メタ）アクリル酸共重合樹脂、又はスチレンーマレイン酸共重合樹脂、（メタ）アクリル酸ー（メタ）アクリル酸エステル共重合樹脂、又はスチレンー（メタ）アクリル酸ー（メタ）アクリル酸エステル共重合樹脂の少なくともいずれかであることが好ましい。

- 5 前記共重合樹脂は、スチレンと、アクリル酸又はアクリル酸のエステルと、を反応して得られる重合体を含む樹脂（スチレンーアクリル酸樹脂）であってもよい。あるいは、前記共重合樹脂は、アクリル酸系水溶性樹脂であってもよい。またはこれらのナトリウム、カリウム、アンモニウム等の塩であってもよい。
- 10 上記ウレタン樹脂は、カラー画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を両立するとともに一層光沢性に優れたカラー画像を形成できる観点からは、ウレタン結合及び／又はアミド結合と、酸性基と、を有する樹脂であることが好ましい。

- ウレタン樹脂とは、ジイソシアネート化合物と、ジオール化合物と、を反応して得られる重合体を含む樹脂である。
- 15

- ジイソシアネート化合物としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の芳香脂脂肪族ジイソシアネート化合物、トリレンジイソシアネート、フェニルメタンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート化合物、これらの変性物が挙げられる。
- 20

ジオール化合物としては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリエーテル系、ポリエチレンアジベート、ポリブチレンアジベート等のポリエステル系、ポリカーボネート系が挙げられる。

前記ウレタン樹脂は、カルボキシル基を有することが好ましい。

- 25 前記共重合樹脂及び前記ウレタン樹脂の重量比（前者／後者）は、1／2～2／1が好ましいが、カラー画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を両立するとともに一層光沢性に優れたカラー画像を形成できる観点からは、1／1.5～1.5／1であることが一層好ましい。

前記顔料の固形分と、顔料以外の固形分と、の重量比（前者／後者）は、カ

ラー画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を両立するとともに一層光沢性に優れたカラー画像を形成できる観点からは、100/200~100/80であることが好ましい。

5 前記共重合樹脂の含有量は、カラー画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を両立するとともに一層光沢性に優れたカラー画像を形成できる観点からは、前記顔料100重量部に対して、好ましくは10~50重量部であり、一層好ましくは10~35重量部である。

10 前記ウレタン樹脂の含有量は、カラー画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を両立するとともに一層光沢性に優れたカラー画像を形成できる観点からは、前記顔料100重量部に対して、好ましくは10~40重量部であり、一層好ましくは10~35重量部である。

15 前記共重合樹脂及び前記ウレタン樹脂の合計量は、前記顔料100重量部に対して、90重量部以下（さらに好ましくは70重量部以下）となるように用いられることが、カラー画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を両立するとともに光沢性に一層優れたカラー画像を形成できる点で好ましい。

20 前記共重合樹脂の酸価は、カラー画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を両立するとともに一層光沢性に優れたカラー画像を形成できる観点からは、好ましくは50~320であり、一層好ましくは100~250である。

前記ウレタン樹脂の酸価は、カラー画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を両立するとともに一層光沢性に優れたカラー画像を形成できる観点からは、好ましくは10~300であり、一層好ましくは20~100である。

25 なお、酸価は、樹脂1gを中和させるのに必要なKOHのmg量である。

前記共重合樹脂の重量平均分子量(Mw)は、カラー画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を両立するとともに一層光沢性に優れたカラー画像を形成できる観点からは、好ましくは2,000~3万であり、より好ましくは2,000~2万である。

前記ウレタン樹脂の架橋前の重量平均分子量 (M_w) は、カラー画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を両立するとともに一層光沢性に優れたカラー画像を形成できる観点からは、好ましくは100～20万であり、より好ましくは1000～5万である。 M_w は、例えば、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) で測定する。

前記共重合樹脂のガラス転移温度 (T_g ; JIS K6900に従い測定) は、カラー画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を両立するとともに一層光沢性に優れたカラー画像を形成できる観点からは、好ましくは30℃以上であり、一層好ましくは50～130℃である。

前記ウレタン樹脂のガラス転移温度 (T_g ; JIS K6900に従い測定) は、カラー画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を両立するとともに一層光沢性に優れたカラー画像を形成できる観点からは、好ましくは-50～200℃であり、一層好ましくは-50～100℃である。

前記共重合樹脂は、本実施形態Aの顔料分散液中において顔料に吸着している場合と、遊離している場合と、があり、カラー画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を両立するとともに一層光沢性に優れたカラー画像を形成できる観点からは、前記共重合樹脂の最大粒径は0.3 μm 以下であることが好ましく、平均粒径は0.2 μm 以下 (さらに好ましくは0.1 μm 以下) であることが一層好ましい。

前記ウレタン樹脂は、本実施形態Aの顔料分散液中において微粒子状に分散している場合と、顔料に吸着している場合と、があり、カラー画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を両立するとともに一層光沢性に優れたカラー画像を形成できる観点からは、ウレタン樹脂の最大粒径は0.3 μm 以下であることが好ましく、平均粒径は0.2 μm 以下 (さらに好ましくは0.1 μm 以下) であることが一層好ましい。

なお、平均粒径とは、顔料が実際に分散液中で形成している粒子としての分散径 (るい積50%径) の平均値であり、例えば、マイクロトラックUPA (Microtrac Inc. 社) を使用して測定することができる。

本実施形態Aの顔料分散液に用いられる顔料としては、無機顔料及び有機顔

料を使用することができ、それぞれ単独又は複数種混合して用いることができる。前記無機顔料としては、例えば、酸化チタン及び酸化鉄の他に、コンタクト法、ファーネス法、サーマル法等の公知の方法によって製造されたカーボンブラックが使用できる。また、前記有機顔料としては、アゾ顔料（アゾレーキ、
5 不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料等を含む）、多環式顔料（例えば、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、チオインジゴ顔料イソインドリノン顔料、キノフラロン顔料等）、染料キレート（例えば、塩基性染料型キレート、酸性染料型キレート等）、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラック
10 等が使用できる。

顔料の具体例は、本実施形態Aの顔料分散液を用いて得ようとするインク組成物の種類（色）に応じて適宜挙げられる。例えば、イエローインク組成物用の顔料としては、C. I. ピグメントイエロー1, 2, 3, 12, 14, 16, 17, 73, 74, 75, 83, 93, 95, 97, 98, 109, 110, 114, 128, 129, 138, 139, 147, 150, 151, 154, 155, 180, 185等が挙げられ、これらの1種又は2種以上が用いられる。これらのうち、特にC. I. ピグメントイエロー74, 110, 128及び147からなる群から選ばれる1種又は2種以上を用いることが好ましい。
また、マゼンタインク組成物用の顔料としては、例えば、C. I. ピグメント
20 レッド5, 7, 12, 48 (Ca), 48 (Mn), 57 (Ca), 57:1, 112, 122, 123, 168, 184, 202, 209; C. I. ピグメントバイオレット19等が挙げられ、これらの1種又は2種以上が用いられる。これらのうち、特にC. I. ピグメントレッド122, 202, 209及びC. I. ピグメントバイオレット19からなる群から選ばれる1種又は2種以上を用いることが好ましい。
また、シアンインク組成物用の顔料としては、例えば、
25 C. I. ピグメントブルー1, 2, 3, 15:3, 15:4, 15:34, 16, 22, 60; C. I. バットブルー4, 60等が挙げられ、これらの1種又は2種以上が用いられる。これらのうち、特にC. I. ピグメントブルー15:3及び／又は15:4を用いることが好ましく、とりわけ、C. I. ピグ

メントブルー 15 : 3 を用いることが好ましい。また、ブラックインク組成物用の顔料としては、例えば、ファーネスブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック（C. I. ピグメントブラック 7）類、酸化鉄顔料等の無機顔料；アニリンブラック（C. I. ピグメントブラック 1）等の有機顔料等が挙げられる。

本実施形態 A の顔料分散液中における顔料の濃度は、後述するインク組成物を調製した際に適宜な顔料濃度（含有量）に調整すればよい。特に制限はないが、通常、5 ～ 20 重量％である。

前記顔料は、前記共重合樹脂との混練処理がされた顔料であることがカラー画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を両立するとともに一層光沢性に優れたカラー画像を形成できる観点から好ましい。

あるいは、前記顔料は、未処理の顔料であっても、優れたカラー画像を形成することができる。

本実施形態 A の顔料分散液は、顔料、水性媒体、疎水性モノマーと親水性モノマーとの共重合樹脂、及びウレタン樹脂に、必要に応じて中和剤その他の添加剤を配合した後、公知の分散機等により分散処理することにより調製される。本実施形態 A においては、前記顔料は、ビーズミル又は衝突型ジェット粉碎機によって調製された顔料であることがカラー画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を両立するとともに一層光沢性に優れたカラー画像を形成できる観点から好ましい。

本実施形態 A の顔料分散液に用いられる水性媒体としては、通常、水が使用される。水としては、イオン交換水、限外ろ過水、逆浸透水、蒸留水等の純粋又は超純水を用いることが好ましい。特に、これらの水を、紫外線照射又は過酸化水素添加等により滅菌処理した水は、長期間に亘ってカビやバクテリアの発生が防止されるので好ましい。

また、本実施形態 A の顔料分散液に用いる水性媒体として、水と共に又は水とは別に、後述するインク組成物に使用される水性媒体、例えば、浸透溶媒、湿潤溶媒、界面活性剤等を用いてもよい。

本実施形態 A の顔料分散液は、イオン交換処理又は限外処理がなされている

ことが、カラー画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を両立するとともに一層光沢性に優れたカラー画像を形成できる観点から好ましい。

5 また、本実施形態Aの顔料分散液は、グリシジルエーテルを骨格とするエポキシ樹脂、又はオキサゾリン基を有する樹脂が、架橋剤として添加されていることが、カラー画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を両立するとともに一層光沢性に優れたカラー画像を形成できる観点から特に好ましい。

10 前記架橋剤は、分散性の一層向上の観点からは、カルボキシル基と反応する樹脂（カルボキシル基攻撃型の樹脂）であることが好ましい。例えば、分子中にカルボジイミド基を有するポリカルボジイミド系、分子中にオキサゾリン基を有するオキサゾリン系、アジリジン系等が挙げられる。

15 前記架橋剤の添加量は、カラー画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を両立するとともに一層光沢性に優れたカラー画像を形成できる観点からは、前記共重合樹脂及び前記ウレタン樹脂の総カルボキシ基に対して、ゲル分率が20%以上、より好ましくは35%以上であることが好ましい。

20 また、前記架橋剤の添加量は、カラー画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を両立するとともに一層光沢性に優れたカラー画像を形成できる観点からは、有効固形分重量比〔架橋剤の量／{疎水性モノマーと親水性モノマーとの共重合樹脂（好ましくはスチレンーアクリル酸樹脂）と、ウレタン樹脂との合計量}〕が、好ましくは0.5/100～50/100となる量であり、一層好ましくは0.5/100～40/100となる量である。

25 前記架橋剤と反応した前記ウレタン樹脂の重量平均分子量（Mw）は、カラー画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を両立するとともに一層光沢性に優れたカラー画像を形成できる観点からは、1万以上であることが好ましく、3万以上であることが一層好ましい。

本実施形態Aの顔料分散液は、さらに、必要に応じて添加剤を含むことができる。

(インク組成物)

本実施形態Aのインク組成物は、前述した顔料分散液と、水性媒体とを少なくとも含有してなるものである。本実施形態Aのインク組成物は、このように、前述した顔料分散液、即ち、分散剤として2種の特定樹脂を特定の重量比で含有する顔料分散液を水性媒体とともに含むものであるため、優れた光沢性、ブロンズ防止、及び保存安定性を実現することができるものである。また、本実施形態Aにおいては、顔料としてカラー画像用の有機顔料を用いた場合には、特に光沢性が向上したカラー画像を形成することができる。

本実施形態Aのインク組成物に用いられる顔料分散液は、前述した通りであり、顔料分散液について説明した前記事項が適宜適用される。

本実施形態Aのインク組成物は、この顔料分散液に、後述する水性媒体を配合することによって得られるものであり、該顔料分散液と該水性媒体は、インク組成物中における顔料の含有量(濃度)がインク組成物中に10重量%以下、特に1.5~3.0重量%となるように配合されることが、鏡面のような光沢性が得られる点から好ましい。

本実施形態Aのインク組成物に用いられる水性媒体としては、通常、水、浸透溶媒、湿潤溶媒、界面活性剤等が用いられる。

ここで、水性媒体としての水は、前述した顔料分散液に用いられる水と同様のものが用いられ、通常、浸透溶媒、湿潤溶媒、界面活性剤等を配合した後、バランスとしてインク組成物中に含有させるものである。

また、浸透溶媒は、記録媒体への濡れ性を高めて浸透性を高める機能を有するものであり、特に浸透性向上の観点から、アルカンジオール類及び／又はグリコールエーテル類が好ましく用いられる。

アルカンジオール類としては、例えば、1,2-ペンタンジオール、1,2-ヘキサンジオール等が挙げられる。

グリコールエーテル類としては、例えば、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、ト

リエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル等が挙げられる。

これらの浸透溶媒は、その1種又は2種以上が用いられる。

- 浸透溶媒は、本実施形態Aのインク組成物中に、好ましくは1～20重量%、
5 更に好ましくは1～10重量%含有される。

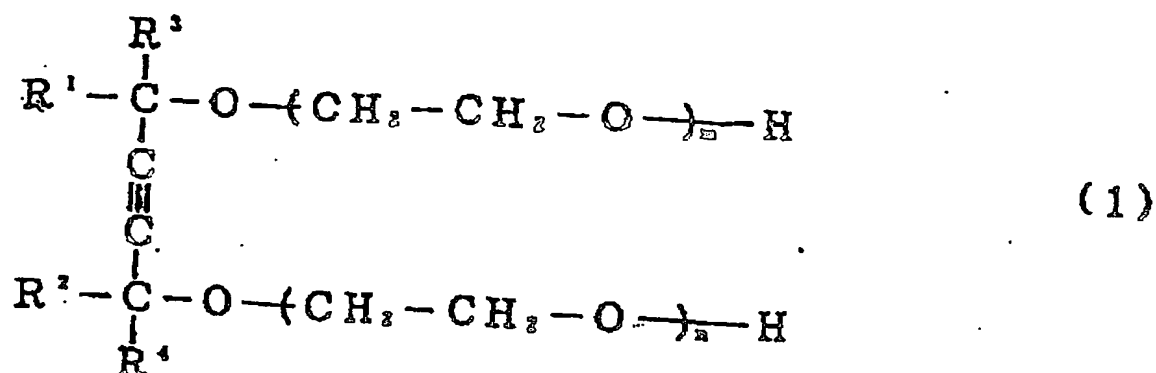
- また、湿潤溶媒は、インクジェット記録に用いる場合に、インクの乾燥を防いでインクジェットプリンタのヘッドでの目詰りを防止する機能を有するものであり、特にこの目詰まり防止性向上の観点から、多価アルコール類が好ましく、具体的には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレ
10 ングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等が挙げられる。

- また、湿潤溶媒として、尿素、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、トリエタノールアミン、糖ア
15 ルコール等の糖類等を用いることもできる。

湿潤溶媒は、本実施形態Aのインク組成物中に、好ましくは0.1～30重量%、更に好ましくは0.5～20重量%含有される。

- また、界面活性剤は、記録媒体への濡れ性を高めて浸透性を高める機能を有するものであり、特に浸透性向上の観点から、アセチレングリコール類及び/
20 又はポリシロキサン類が好ましく用いられる。

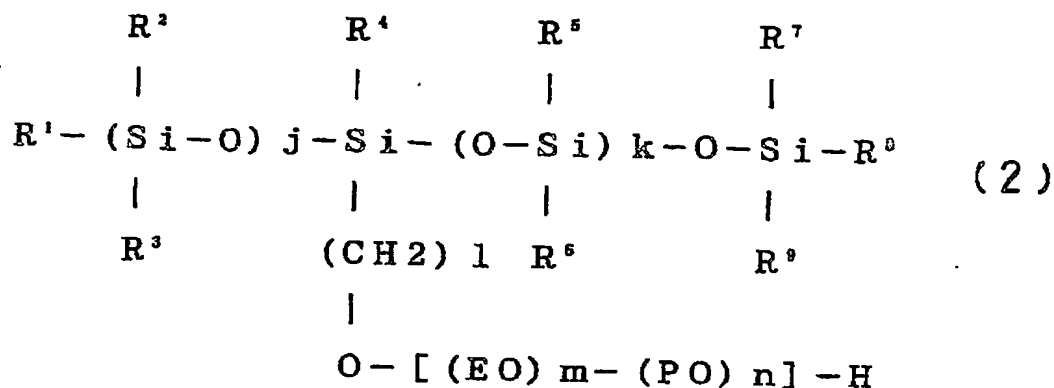
アセチレングリコール類としては、例えば、下記一般式(1)で表わされるアセチレングリコール系化合物が好ましく挙げられる。



(式中、 $0 \leq m+n \leq 50$ 、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に、炭素数1～6のアルキル基を表わす。)

上記一般式(1)で表されるアセチレングリコール系化合物としては、市販されているものを用いることができ、例えば、オルフィンY、サーフィノール82、440、465、STG、E1010(何れも商品名、エア・プロダクツ・アンド・ケミカルズ社製)などが挙げられ、特にサーフィノール465を用いることが好ましい。

ポリシロキサン類としては、例えば、下記一般式(2)で表わされるポリシロキサン系化合物が好ましく挙げられる。



(上記式中、

$R^1 \sim R^9$ は、独立して、 C_{1-6} アルキル基を表し、

j および k は、独立して1以上の整数を表し、

EOはエチレンオキシ基を表し、

POはプロピレンオキシ基を表し、

m および n は0以上の整数を表すが、但し $m+n$ は1以上の整数を表し、

EOおよびPOは、[]内においてその順序は問わず、ランダムであってもブロックであってもよい。)

上記一般式(2)で表されるポリシロキサン系化合物としては、市販されているものを用いることができ、例えば、BYK 348 (ビッケミージャパン製)等を用いることができる。

- 5 また、界面活性剤として、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤等の各種界面活性剤を用いることもできる。

これらの界面活性剤は、その1種又は2種以上が用いられる。

界面活性剤は、本実施形態Aのインク組成物中に、好ましくは0.1～5.0重量%、更に好ましくは0.2～1.0重量%含有される。

- 10 本実施形態Aのインク組成物は、さらに、有機pH調整剤又は無機pH調整剤を含むことが好ましく、pH調整剤としては、アルカノールアミン類又はアルキルアミン類を用いることが特に好ましい。pH調整剤を含むことにより、インクの保存安定性を向上させるだけでなく、インクが記録媒体上で急速なpH変化することを防止し、光沢性を高める機能を有するものであり、特に、pH調整剤としてアルカノールアミン類又はアルキルアミン類を用いることに
- 15

より、鏡面のような光沢を高めることができる。

アルカノールアミン類としては、トリエタノールアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン等が挙げられる。

- 5 アルキルアミン類としては、トリエチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルエチルアミン、ジエチルメチルアミン等が挙げられる。

これらのpH調整剤は、その1種又は2種以上が用いられる。

pH調整剤は、本実施形態Aのインク組成物中に、好ましくは0.1～5.0重量%、更に好ましくは0.3～1.5重量%含有される。

- 10 本実施形態Aのインク組成物は、カラー画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を両立するとともに一層光沢性に優れたカラー画像を形成できる観点からは、pHが8.0以上であり、顔料の最大粒子径が0.3 μm 以下であり、かつ、るい積50%分散径が0.15 μm 以下であることが好ましい。

- 15 本実施形態Aのインク組成物には、更に必要に応じて、水溶性ロジン類等の定着剤、安息香酸ナトリウム等の防黴剤・防腐剤、アロハネート類等の酸化防止剤・紫外線吸収剤、キレート剤等の添加剤を含有させることができ、これらの1種又は2種以上が用いられる。

- 20 本実施形態Aのインク組成物は、顔料分散液を用いて調製される従来のインク組成物と同様に調製することができる。調製に際しては、メンブレンフィルターやメッシュフィルター等を用いて粗大粒子を除去することが好ましい。

- 25 本実施形態Aのインク組成物は、その用途に何等制限はなく、インクジェットプリンタ用インクやペン等の筆記具用インク等、種々のインク組成物として使用できるが、特に、ノズルからインクの液滴を吐出させ、該液滴を記録媒体に付着させて文字や図形等の画像を形成する記録方法であるインクジェット記録方法に用いられることが好ましく、とりわけ、オンデマンド型のインクジェット記録方法としては、例えば、プリンターヘッドに配設された圧電素子を用いて記録を行う圧電素子記録方法、プリンターヘッドに配設された発熱抵抗素子

のヒーターなどによる熱エネルギーを用いて記録を行う熱ジェット記録方法等が挙げられ、何れのインクジェット記録方法にも好適に使用できる。

(インクセット)

- 5 本実施形態Aのインクセットは、前述したインク組成物を少なくとも備えてなるものである。本実施形態Aのインクセットは、このように、前述した顔料分散液、即ち、分散剤として2種の特定樹脂を特定の重量比で含有する顔料分散液を水性媒体とともに含むインク組成物を備えるものであるため、優れた光沢性、耐ブロンズ性及び保存安定性を実現することができるものである。また、本実施形態Aにおいては、顔料としてカラー画像用の有機顔料を用いた前記インク組成物を用いる場合には、特に光沢性が向上したカラー画像を形成することができる。

- 15 本実施形態Aのインクセットが備えるインク組成物の数や種類(色)については、特に制限されず、前述したインク組成物として、イエローインク組成物、マゼンタインク組成物、シアンインク組成物、ブラックインク組成物等のそれぞれ単独又はこれらの複数の組み合わせ等を用いることができる。特に、本実施形態Aのインクセットは、特にカラー画像の光沢性を向上できることから、前記インク組成物としてイエローインク組成物、マゼンタインク組成物、シアンインク組成物等の有彩色のインク組成物を少なくとも備えることが好ましい。

- 20 本実施形態Aのインクセットは、その用途に何等制限はないが、特にインクジェット記録方法に用いられることが好ましく、その用途については前述したインク組成物の用途と同様である。

(顔料分散液の製造方法)

- 25 本実施形態Aの顔料分散液の製造方法は、未処理若しくは混練処理によって顔料粒径を微細化しかつ均一化する前処理工程と、疎水性モノマーと親水性モノマーとの共重合樹脂を添加した後、ビーズミル又は衝突型ジェット粉碎機を用いて、顔料を分散させる分散工程と、さらにウレタン樹脂及び架橋剤を添加し、架橋処理する後処理工程と、を含むことが好ましい。

前処理工程の後、分散工程の前に、顔料にアルカリ性化合物を加えて中和処

理を行うことが好ましい。

分散工程は、上述のようにビーズミル又は衝突型ジェット粉砕機により分散処理することが好ましい。ビーズミルは、微細化可能タイプ又は通常タイプのいずれでもよい。分散処理条件を適宜調整して、上記共重合樹脂が上記の好ましい粒径となるまで分散処理を行う。分散処理においては、必要に応じて、有機溶剤を添加して混練してもよい。本工程によって、上記共重合樹脂が顔料の表面にしっかりと定着する。

分散工程の後に、イオン交換処理や限外処理による不純物除去工程を経て、その後に後処理工程をすることが好ましい。イオン交換処理によって、カチオン、アニオンといったイオン性物質（２価の金属イオン等）を除去することができ、限外処理によって、不純物溶解物質（顔料合成時の残留物質、分散液組成中の過剰成分、有機顔料に吸着していない樹脂、コンタミ成分等）を除去することができる。イオン交換処理は、公知のイオン交換樹脂を用いる。限外処理は、公知の限外ろ過膜を用い、通常タイプ又は２倍能力アップタイプのいずれでもよい。

後処理工程では、ウレタン樹脂及び架橋剤を添加して架橋反応を行わせることにより、上記共重合樹脂とウレタン樹脂とが、架橋剤によって架橋され、顔料の表面を被覆し（カプセル化）、経時安定性向上、低粘度化、密着性向上を促し、顔料分散液を安定化させる。

実施形態 B

（顔料分散液）

本実施形態 B の顔料分散液は、顔料と、水性媒体と、疎水性モノマーと親水性モノマーとの共重合樹脂と、ウレタン樹脂と、を少なくとも含み、前記共重合樹脂の含有量は、前記顔料 100 重量部に対して 10～50 重量部であり、前記ウレタン樹脂の含有量は、前記顔料 100 重量部に対して 10～40 重量部であるものである。

このように、本実施形態 B の顔料分散液は、２種の特定樹脂を特定の含有量で含有させることにより、優れた光沢性、及びブロンズ防止性を有する画像形

成のための優れた保存安定性を有するインク組成物の調製を可能とし、ひいては、記録画像の光沢性、ブロンズ防止性の他、吐出安定性、目詰まり防止性、発色安定性や銀塩に匹敵する高画質を実現したものである。本実施形態Bの顔料分散液は、上記のように記録画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を両立させることができ、中でも、特にブロンズ防止効果は極めて良好である。

尚、本実施形態Bにおいて、特に詳述しない点については、前述した実施形態Aについて説明したことと同様である。従って、本実施形態Bのインクセットにおける、前記実施形態Aと異なる部分以外は、前記実施形態Aで説明した事項が適宜適用される。

即ち、本実施形態Bにおいて、疎水性モノマーと親水性モノマーとの共重合樹脂の機能、ウレタン樹脂の機能、疎水性モノマーの具体例、親水性モノマーの具体例等は、前記実施形態Aと同様である。

また、本実施形態Bにおいては、前記実施形態Aの場合と同様の理由から、共重合体樹脂の具体例、ウレタン樹脂の具体例、ウレタン樹脂を形成するジイソシアネート化合物及びジオール化合物の各例は、前記実施形態Aの場合と同様のものが好ましく挙げられる。

前記共重合樹脂の含有量は、カラー画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を両立するとともに一層耐ブロンズ性に優れたカラー画像を形成できるという観点からは、前記顔料100重量部に対して、好ましくは10～50重量部であり、一層好ましくは10～35重量部である。

前記ウレタン樹脂の含有量は、カラー画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を両立するとともに一層耐ブロンズ性に優れたカラー画像を形成できるという観点からは、前記顔料100重量部に対して、好ましくは10～40重量部であり、一層好ましくは10～35重量部である。

前記共重合樹脂及び前記ウレタン樹脂の重量比（前者／後者）は、カラー画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物保存安定性を両立するとともに一層耐ブロンズ性に優れたカラー画像を形成できるという観点からは、1／2～2／1であることが好ましく、1／1.5～1.5／1であることが一層好

ましい。

また、本実施形態Bにおいては、顔料の固形分と顔料以外の固形分との重量比、共重合樹脂及びウレタン樹脂の合計量、共重合樹脂の酸価、ウレタン樹脂の酸価、共重合樹脂の重量平均分子量 (M_w)、ウレタン樹脂の架橋前の重量平均分子量 (M_w)、共重合樹脂のガラス転移温度、ウレタン樹脂のガラス転移温度、共重合樹脂の最大粒径、ウレタン樹脂の最大粒径等については、カラー画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を両立するとともに一層耐ブロンズ性に優れたカラー画像を形成できる観点から、前記実施形態Aにおける各態様と同様の態様が好適に適用される。

- 5 本実施形態Bにおいて、顔料分散液に用いられる顔料の例、顔料の濃度、顔料分散液の調製法、水溶性媒体、架橋剤の好適例、架橋剤の添加量、架橋剤と反応した前記ウレタン樹脂の重量平均分子量 (M_w)、他の添加剤等については、前記実施形態Aと同様である。

- 15 また、本実施形態Bにおいては、カラー画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を両立するとともに一層耐ブロンズ性に優れたカラー画像を形成できる観点から、前記顔料は、前記共重合樹脂との混練処理がされた顔料であること、ビーズミル又は衝突型ジェット粉砕機によって調製された顔料であることが好ましい。また、同様の観点から、本実施形態Bの顔料分散液は、イオン交換処理又は限外処理がなされていること、グリシジルエーテルを骨格とするエポキシ樹脂又はオキサゾリン基を有する樹脂が架橋剤として添加されていることが好ましい。

(インク組成物)

- 25 本実施形態Bのインク組成物は、前述した顔料分散液と、水性媒体とを少なくとも含有してなるものである。本実施形態Bのインク組成物は、このように、前述した顔料分散液、即ち、分散剤として2種の特定樹脂を特定の含有量で含有する顔料分散液を水性媒体とともに含むものであるため、優れた光沢性、ブロンズ防止、及び保存安定性を実現することができるものである。また、本実施形態Bにおいては、顔料としてカラー画像用の有機顔料を用いた場合には、特に光沢性と耐ブロンズ性が向上したカラー画像を形成することができる。

本実施形態Bのインク組成物中における顔料の含有量（濃度）、水性媒体、水性媒体としての浸透溶媒、湿潤溶媒、界面活性剤、pH調整剤、他の添加剤、本実施形態Bのインク組成物の調製法及び用途等については、前記実施形態Aと同様である。

- 5 本実施形態Bのインク組成物は、カラー画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を両立するとともに一層耐ブロンズ性に優れたカラー画像を形成できる観点からは、pHが8.0以上であり、顔料の最大粒子径が0.3 μm 以下であり、かつ、るい積50%分散径が0.15 μm 以下であることが好ましい。

10 (インクセット)

- 本実施形態Bのインクセットは、前述したインク組成物を少なくとも備えてなるものである。本実施形態Bのインクセットは、このように、前述した顔料分散液、即ち、分散剤として2種の特定樹脂を特定の含有量で含有する顔料分散液を水性媒体とともに含むインク組成物を備えるものであるため、優れた光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を実現することができるものである。また、本実施形態Bにおいては、顔料としてカラー画像用の有機顔料を用いた前記インク組成物を用いる場合には、特に光沢性と耐ブロンズ性が向上したカラー画像を形成することができる。
- 15

- 本実施形態Bのインクセットが備えるインク組成物の数や種類（色）、用途については、実施形態Aと同様である。
- 20

特に、本実施形態Bのインクセットは、特にカラー画像の光沢性及び耐ブロンズ性を向上できることから、前記インク組成物としてイエローインク組成物、マゼンタインク組成物、シアンインク組成物等の有彩色のインク組成物を少なくとも備えることが好ましい。

25 (顔料分散液の製造方法)

本実施形態Bの顔料分散液の製造方法は、前述した実施形態Aと同様に、未処理若しくは混練処理によって顔料粒径を微細化しかつ均一化する前処理工程と、疎水性モノマーと親水性モノマーとの共重合樹脂を添加した後、ピーズミル又は衝突型ジェット粉碎機を用いて、顔料を分散させる分散工程と、さら

にウレタン樹脂及び架橋剤を添加し、架橋処理する後処理工程と、を含むことが好ましい。

各工程の詳細は、前記実施形態Aで説明した事項が同様に適用される。

5 実施形態C

(顔料分散液)

本実施形態Cの顔料分散液は、顔料と、水性媒体と、疎水性モノマーと親水性モノマーとの共重合樹脂と、ウレタン樹脂と、を少なくとも含み、前記共重合樹脂の酸価は、50～320であるものである。

- 10 このように、本実施形態Cの顔料分散液は、2種の特定樹脂を用い、そのうち一方の樹脂の酸価が特定範囲内のものを含有させることにより、優れた光沢性、及びブロンズ防止性を有する画像形成のための優れた保存安定性を有するインク組成物の調製を可能とし、ひいては、記録画像の光沢性、ブロンズ防止性の他、吐出安定性、目詰まり防止性、発色安定性や銀塩に匹敵する高画質を
- 15 実現したものである。本実施形態Cの顔料分散液は、上記のように記録画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を両立させることができ、中でも、特にブロンズ防止効果及び保存安定性は極めて良好である。

- 尚、本実施形態Cにおいても、特に詳述しない点については、前述した実施形態Aについて説明したことと同様である。従って、本実施形態Cのインクセ
- 20 ャットにおける、前記実施形態Aと異なる部分以外は、前記実施形態Aで説明した事項が適宜適用される。

即ち、本実施形態Cにおいて、疎水性モノマーと親水性モノマーとの共重合樹脂の機能、ウレタン樹脂の機能、疎水性モノマーの具体例、親水性モノマーの具体例等は、前記実施形態Aと同様である。

- 25 また、本実施形態Cにおいては、前記実施形態Aの場合と同様の理由から、共重合樹脂の具体例、ウレタン樹脂の具体例、ウレタン樹脂を形成するジイソシアネート化合物及びジオール化合物の各例は、前記実施形態Aの場合と同様のものが好ましく挙げられる。

前記共重合樹脂の酸価は、カラー画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク

組成物の保存安定性を両立するとともに一層光沢性と保存安定性に優れる観点からは、好ましくは50～320である。

前記共重合樹脂及び前記ウレタン樹脂の重量比（前者／後者）は、カラー画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を両立するとともに一層光沢性と保存安定性に優れる観点からは、1／2～2／1であることが好ましく、1／1.5～1.5／1であることが一層好ましい。

また、本実施形態Cにおいて、共重合樹脂の含有量、ウレタン樹脂の含有量、ウレタン樹脂の酸価、共重合樹脂の重量平均分子量（M_w）、ウレタン樹脂の架橋前の重量平均分子量（M_w）、共重合樹脂のガラス転移温度、ウレタン樹脂のガラス転移温度、共重合樹脂の最大粒径・平均粒径、ウレタン樹脂の最大粒径・平均粒径等については、カラー画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を両立するとともに一層光沢性と保存安定性に優れる観点から、前記実施形態Aにおける各態様と同様の態様が好適に適用される。

また、本実施形態Cにおいて、共重合樹脂及びウレタン樹脂の合計量については、カラー画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を両立するとともに一層保存安定性に優れる観点から、前記実施形態Aにおける各態様と同様の態様が好適に適用される。

本実施形態Cにおいて、顔料分散液に用いられる顔料の例、顔料の濃度、顔料分散液の調製法、水溶性媒体、架橋剤の好適例、架橋剤の添加量、架橋剤と反応した前記ウレタン樹脂の重量平均分子量（M_w）、他の添加剤等については、前記実施形態Aと同様である。

また、本実施形態Cにおいては、カラー画像の光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を両立するとともに一層光沢性と保存安定性に優れる観点から、前記顔料は、前記共重合樹脂との混練処理がされた顔料であること、ビーズミル又は衝突型ジェット粉砕機によって調製された顔料であることが好ましい。また、同様の観点から、本実施形態Cの顔料分散液は、イオン交換処理又は限外処理がなされていること、グリシジルエーテルを骨格とするエポキシ樹脂又はオキサゾリン基を有する樹脂が架橋剤として添加されていることが好ましい。

(インク組成物)

本実施形態Cのインク組成物は、前述した顔料分散液と、水性媒体とを少なくとも含有してなるものである。本実施形態Cのインク組成物は、このように、前述した顔料分散液、即ち、分散剤として2種の特定樹脂を用い、そのうち一方の樹脂の酸価が特定範囲内のものを含有する顔料分散液を水性媒体とともに含むものであるため、優れた光沢性、ブロンズ防止、及び保存安定性を実現することができるものである。また、本実施形態Cにおいては、顔料としてカラー画像用の有機顔料を用いた場合には、特に光沢性とインクの保存安定性を向上させることができる。

- 10 本実施形態Cのインク組成物中における顔料の含有量（濃度）、水性媒体、水性媒体としての浸透溶媒、湿潤溶媒、界面活性剤、pH調整剤、本実施形態Cのインク組成物のpH値、顔料の最大粒子径、るい積50%分散径、他の添加剤、本実施形態Cのインク組成物の調製法及び用途等については、前記実施形態Aと同様である。

15 (インクセット)

本実施形態Cのインクセットは、前述したインク組成物を少なくとも備えてなるものである。本実施形態Cのインクセットは、このように、前述した顔料分散液、即ち、分散剤として2種の特定樹脂を用い、そのうち一方の樹脂の酸価が特定範囲内のものを含有する顔料分散液を水性媒体とともに含むインク組成物を備えるものであるため、優れた光沢性、ブロンズ防止、及びインク組成物の保存安定性を実現することができるものである。また、本実施形態Cにおいては、顔料としてカラー画像用の有機顔料を用いた前記インク組成物を用いる場合には、特に光沢性及びインクの保存安定性を向上させることができる。

- 20 本実施形態Cのインクセットが備えるインク組成物の数や種類（色）、用途
25 については、実施形態Aと同様である。

(顔料分散液の製造方法)

本実施形態Cの顔料分散液の製造方法は、前述した実施形態Aと同様に、未処理若しくは混練処理によって顔料粒径を微細化しかつ均一化する前処理工程と、疎水性モノマーと親水性モノマーとの共重合樹脂を添加した後、ビーズ

ミル又は衝突型ジェット粉碎機を用いて、顔料を分散させる分散工程と、さらにウレタン樹脂及び架橋剤を添加し、架橋処理する後処理工程と、を含むことが好ましい。

各工程の詳細は、前記実施形態Aで説明した事項が同様に適用される。

5

以上詳述したように、本発明についてその好適な実施形態に基づき説明したが、本発明は前述の実施形態に制限されず、その趣旨を逸脱しない範囲内で種々の変更が可能である。

また、本発明によれば、前述した顔料分散液、インク組成物及びインクセット
10 トを使用した優れた記録方法（特に、インクジェット記録方法）や、それらによって得られる良好な記録物を提供することもできる。

〔実施例〕

以下に、本発明の実施例及び試験例を挙げて、本発明をより具体的に説明する
15 が、本発明は、かかる実施例により何等制限されるものではない。尚、特に断りのない限り、配合の割合（％、部）及び比は、それぞれ重量％、重量部及び重量比を示す。

実施例A

以下のようにして実施例Aに係る顔料分散液①～⑥、及び比較例に係る顔料
20 分散液⑦～⑨を調整した。

（顔料分散液①；イエロー）

以下に示す配合物①－1を加圧ニーダーに仕込み、室温で10時間混練し、顔料混練物を作成した。

配合物①－1

重量部

| | | |
|----|------------------------------------|----|
| 25 | C. I. ピグメントイエロー74 | 20 |
| | スチレンーメチルスチレンーアクリル酸共重合体 | 3 |
| | （酸価 160、重量平均分子量 8000、ガラス転移温度 75 度） | |
| | グリセリン | 15 |
| | イソプロピルアルコール | 4 |

顔料混練物

42

次に、以下に示す各成分を攪拌機に仕込み、95 度で 2 時間過熱攪拌し、顔料分散前調整液を作成した。

重量部

| | | |
|---|----------------|----|
| 5 | 前記顔料混練物 | 42 |
| | 中和剤：トリエタノールアミン | 3 |
| | イオン交換水 | 55 |

顔料分散前調整液 100

- 次に、この顔料分散前調整液を微細化可能ビーズミル（50nm の有機顔料微粒子生成能力を有する）に逐次、前記分散前調整液を仕込み、3 パス処理して、顔料分散後調整物を作成した。

- 次に、前記分散後調整物を水酸化ナトリウムで、PH8.5 に調整し、25000G で 5 分間遠心処理して、粗大粒子を除去し、顔料分散後再調整物を作成した。前記分散後再調整物は、固形分 23.0% pH8.3、顔料粒子径（るい積 50% 分散径）は、100nm 以下であった。

- 次に、下記配合物①－2 を攪拌機に仕込み、90 度で 5 時間攪拌して、分散液中の樹脂を架橋させ、架橋済み調整物を得た（以後、架橋工程という）。前記架橋済み調整物の pH は、約 8 であった。さらに、顔料固形分濃度が 10% かつ、PH 約 9 になるように、イオン交換水と水酸化カリウムで調整し、顔料分散液①を作成した。得られた顔料分散液①は、仕込み理論量として、顔料 100 部に対してスチレン－メチルスチレン－アクリル酸共重合体が約 15 部であり、ポリエステル系ポリウレタン樹脂が約 15 部であった。

配合物①－2

重量部

| | | |
|----|--|-----|
| | 前記分散後再調整物 | 100 |
| 25 | ポリエステル系ポリウレタン樹脂（固形分 30%） （酸価 50、トリエチルアミン中和） | 10 |
| | 架橋剤：20% グリシジルエーテルを骨格とするエポキシ樹脂 （エポキシ当量 200） | 8 |

架橋済み調整物 118

(顔料分散液②；マゼンタ)

以下に示す配合物②－1を加圧ニーダーに仕込み、室温で10時間混練し、顔料混練物を作成した。

配合物②－1 重量部

| | | |
|----|------------------------------------|----|
| 5 | C.I. ピグメントバイオレット 19 | 20 |
| | スチレンーメチルスチレンーアクリル酸共重合体 | 2 |
| | (酸価 160、重量平均分子量 8000、ガラス転移温度 75 度) | |
| | グリセリン | 15 |
| | イソプロピルアルコール | 4 |
| 10 | 顔料混練物 | 41 |

顔料分散前調整液と顔料分散後調整物と分散後再調整物は、顔料分散液①と同様に作成した。次に、下記配合物②－2を攪拌機に仕込み、90度で5時間攪拌して、分散液中の樹脂を架橋させ、架橋済み調整物を得た。前記架橋済み調整物のpHは、約8であった。さらに、顔料固形分濃度が10%かつ、pHが約9になるように、イオン交換水と水酸化カリウムで調整し、顔料分散液②を作成した。得られた顔料分散液②は、仕込み理論量として、顔料100部に対してスチレンーメチルスチレンーアクリル酸共重合体が約10部であり、ポリエーテル系ポリウレタン樹脂が約10部であった。

配合物②－2 重量部

| | | |
|----|------------------------------|-----|
| 20 | 前記分散後再調整物 | 100 |
| | ポリエーテル系ポリウレタン樹脂 (固形分 20%) | 10 |
| | (酸価 50、トリエチルアミン中和) | |
| | 架橋剤：20%グリシジルエーテルを骨格とするエポキシ樹脂 | 8 |
| | (エポキシ当量 200) | |

| | | |
|----|---------|-----|
| 25 | 架橋済み調整物 | 118 |
|----|---------|-----|

(顔料分散液③；シアン)

以下に示す配合物③－1を加圧ニーダーに仕込み、室温で10時間混練し、顔料混練物を作成した。

配合物③－1 重量部

| | |
|------------------------------------|----|
| C. I. ピグメントブルー15 : 3 | 20 |
| スチレンーメチルスチレンーアクリル酸共重合体 | 4 |
| (酸価 160、重量平均分子量 8000、ガラス転移温度 75 度) | |
| グリセリン | 15 |
| 5 イソプロピルアルコール | 4 |
| 顔料混練物 | 43 |

顔料分散前調整液と顔料分散後調整物と分散後再調整物と架橋済み調整物は、顔料分散液①と同様に作成した。さらに、下記配合物③-2を攪拌機に仕込み、90度で5時間攪拌して、分散液中の樹脂を架橋させ、架橋済み調整物を得た。さらに、顔料固形分濃度が10%かつ、pHが約9になるように、イオン交換水と水酸化カリウムで調整し、顔料分散液③を作成した。得られた顔料分散液③は、顔料100部に対してスチレンーメチルスチレンーアクリル酸共重合体が約20部であり、ポリカーボネイト系ポリウレタン樹脂が約20部であった。

| | |
|--------------------------------|-----|
| 15 配合物③-2 | 重量部 |
| 前記分散後再調整物 | 100 |
| ポリカーボネイト系ポリウレタン樹脂 (固形分 20%) | 20 |
| (酸価 50、トリエチルアミン中和) | |
| 架橋剤 : 20%グリシジルエーテルを骨格とするエポキシ樹脂 | 8 |
| 20 (エポキシ当量 200) | |

| | |
|-----------------|-----|
| 架橋済み調整物 | 128 |
| (顔料分散液④ ; イエロー) | |

顔料分散液②のポリエーテル系ポリウレタン樹脂をポリカーボネイト系ウレタン樹脂に変更し、仕込み重量部を4に変更し、さらに、顔料をC. I. ピグメントイエロー74に変更した以外は、顔料分散液②と同様にして、顔料分散液④を作成した。得られた顔料分散液④は、顔料100部に対してスチレンーメチルスチレンーアクリル酸共重合体が約10部であり、ポリカーボネイト系ウレタン樹脂が約20部であった。

(顔料分散液⑤ ; マゼンタ)

顔料分散液②のスチレンーメチルスチレンーアクリル酸共重合体の仕込み重量部を4に変更し、さらに、ポリエーテル系ポリウレタン樹脂をポリエステル系ウレタン樹脂に変更した以外は、顔料分散液②と同様にして、顔料分散液⑤を作成した。得られた顔料分散液⑤は、顔料100部に対してスチレンーメチルスチレンーアクリル酸共重合体が約20部であり、ポリエステル系ポリウレタン樹脂が約10部であった。

(顔料分散液⑥；シアン)

顔料分散液③のポリカーボネイト系ポリウレタン樹脂をポリエーテル系ポリウレタン樹脂に変更し、架橋剤をオキサゾリン系架橋剤（オキサゾリン当量200）に変更し、さらに、仕込み重量部を4に変更した以外は、顔料分散液③と同様にして、顔料分散液⑥を作成した。得られた顔料分散液⑥は、顔料100部に対してスチレンーメチルスチレンーアクリル酸共重合体が約20部であり、ポリエーテル系ポリウレタン樹脂が約20部であった。

(顔料分散液⑦～⑨；イエロー、マゼンタ、シアン)

顔料分散液①の顔料をそれぞれ C. I. ピグメントイエロー74、C. I. ピグメントバイオレット19、C. I. ピグメントブルー15：3に変更し、顔料分散前調整液と顔料分散後調整物と分散後再調整物は、顔料分散液①と同様に作成した。それぞれ、架橋工程を実施せずに、顔料固形分濃度が10%かつ、pHが約9になるように、イオン交換水と水酸化カリウムで調整し、顔料分散液⑦～⑨（イエロー、マゼンタ、シアン）を作成した。

上記の顔料分散液①～⑥を用いて、表1のように実施例Aに係るインク組成物を調整した。

〔表1〕

| 実施例 | Yellow (1) | Magenta (1) | Cyan (1) | Yellow (2) | Magenta (2) | Cyan (2) |
|--------|---------------|----------------|-------------|---------------|----------------|-------------|
| | 配合率 (%) | 配合率 (%) | 配合率 (%) | 配合率 (%) | 配合率 (%) | 配合率 (%) |
| TEA | 0.90 | 0.90 | 0.90 | 0.90 | 0.90 | 0.90 |
| 1,2-HD | 7.00 | 10.00 | 0.00 | 10.00 | 0.00 | 7.00 |
| TEGmBE | 3.00 | 0.00 | 10.00 | 0.00 | 10.00 | 3.00 |
| 純水量 | 59.10 | 69.10 | 74.10 | 59.10 | 69.10 | 74.10 |
| 顔料分散液① | 30.00 | | | | | |
| 顔料分散液② | | 20.00 | | | | |
| 顔料分散液③ | | | 15.00 | | | |
| 顔料分散液④ | | | | 30.00 | | |
| 顔料分散液⑤ | | | | | 20.00 | |
| 顔料分散液⑥ | | | | | | 15.00 |
| 合計 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |

| 実施例 | Yellow (3) | Magenta (3) | Cyan (3) |
|---------------|---------------|----------------|-------------|
| | 配合率 (%) | 配合率 (%) | 配合率 (%) |
| Gly | 15.50 | 15.00 | 12.50 |
| TEA | 0.90 | 0.90 | 0.90 |
| 1,2-HD | 3.00 | 3.00 | 3.00 |
| TEGmBE | 7.00 | 7.00 | 7.00 |
| BYK348 | 0.30 | 0.30 | 0.30 |
| E1010 | 0.10 | 0.10 | 0.10 |
| ブロキセルXL2 | 0.30 | 0.30 | 0.30 |
| EDTA | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| ベンゾトリアゾ ール | 0.05 | 0.05 | 0.05 |
| 純水量 | 72.93 | 73.43 | 6.23 |
| 顔料分散液① | 70.00 | | |
| 顔料分散液② | | 70.00 | |
| 顔料分散液③ | | | 70.00 |
| 合計 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |

上記の顔料分散液⑦～⑨を用いて、表2のように比較例に係るインク組成物を調整した。

〔表2〕

| 比較例 | Yellow (4) | Magenta (4) | Cyan (4) | Yellow (5) | Magenta (5) | Cyan (5) |
|-----------|---------------|----------------|-------------|---------------|----------------|-------------|
| | 配合率 (%) | 配合率 (%) | 配合率 (%) | 配合率 (%) | 配合率 (%) | 配合率 (%) |
| Gly | 15.50 | 15.00 | 12.50 | 15.50 | 15.00 | 12.50 |
| TEA | 0.90 | 0.90 | 0.90 | 0.90 | 0.90 | 0.90 |
| 1,2-HD | 7.00 | 10.00 | 0.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 |
| TEGmBE | 3.00 | 0.00 | 10.00 | 7.00 | 7.00 | 7.00 |
| BYK348 | 0.30 | 0.30 | 0.30 | 0.30 | 0.30 | 0.30 |
| E1010 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 |
| プロキセル XL2 | 0.30 | 0.30 | 0.30 | 0.30 | 0.30 | 0.30 |
| EDTA | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| ベンゾトリアゾール | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 |
| 純水量 | 42.93 | 53.43 | 61.23 | 2.93 | 3.43 | 6.23 |
| 顔料分散液⑦ | 30.00 | | | 70.00 | | |
| 顔料分散液⑧ | | 20.00 | | | 70.00 | |
| 顔料分散液⑨ | | | 15.00 | | | 70.00 |
| 合計 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |

5 〔試験例〕

上記実施例または比較例に記載のインク組成物をインクジェットプリンタ（セイコーエプソン株式会社製；PM900C）に充填し、インクジェット専用紙（セイコーエプソン株式会社製：PM写真用紙）に対して、720×720dpiにてduty80%（インク重量は、10～11mg/inch²）で印刷を行った。

10 なお、「duty」とは、下式で算出される値である。

duty (%) = 実印刷ドット数 / (縦解像度 × 横解像度) × 100

(式中、「実印刷ドット数」は単位面積当たりの実印刷ドット数であり、「縦解像度」および「横解像度」はそれぞれ単位面積当たりの解像度である。100% duty とは、画素に対する単色の最大インク重量を意味する。)

5 (光沢付与性の評価)

前記各印刷物について、村上色彩技術研究所社製「GP-200」を用い、12V50W、入射光束絞りφ1mm、反射光束絞りφ1.5mm、ND10フィルター、入射角度45度、煽り角度0度で、標準鏡面板を42.5として、光沢度を測定した。前記評価色についての光沢度の最高値の平均値を求め、これを平均光沢度とした。平均光沢度の値によって、以下のように光沢付与性を評価した。

- AA : 平均光沢度が50以上
- A : 平均光沢度が40以上、50未満
- B : 平均光沢度が30以上、40未満
- C : 平均光沢度が20以上、30未満
- D : 平均光沢度が10以上、20未満
- E : 平均光沢度が10未満

光沢付与性の評価結果を表3に示す。

[表3]

| | Yellow | Magen | | Yellow | Magen | | Yellow | Magen | |
|-----|--------|-------|------|--------|-------|------|--------|-------|------|
| 実施例 | (1) | ta | Cyan | (2) | ta | Cyan | (3) | ta | Cyan |
| 光沢性 | AA | AA | AA | AA | AA | AA | B | B | B |

| | Yellow | Magen | | Yellow | Magen | |
|-----|--------|-------|------|--------|-------|------|
| 比較例 | (4) | ta | Cyan | (5) | ta | Cyan |
| 光沢性 | A | A | A | C | C | C |

表3に示すように、実施例Aに係るインクは、比較例に係るインクに比べて、

優れた光沢性を与えることが分かった。

実施例 B

以下のようにして実施例 B に係る顔料分散液①～⑥、及び比較例に係る顔料分散液⑦～⑨を調整した。

(顔料分散液①；イエロー)

以下に示す配合物①－1 を加圧ニーダーに仕込み、室温で 10 時間混練し、顔料混練物を作成した。

| | 配合物①－1 | 重量部 |
|----|------------------------------------|-----|
| 10 | C. I. ピグメントイエロー74 | 20 |
| | スチレンーメチルスチレンーアクリル酸共重合体 | 6 |
| | (酸価 160、重量平均分子量 8000、ガラス転移温度 75 度) | |
| | グリセリン | 15 |
| | イソプロピルアルコール | 4 |
| 15 | 顔料混練物 | 45 |

次に、以下に示す各成分を攪拌機に仕込み、95 度で 2 時間過熱攪拌し、顔料分散前調整液を作成した。

| | | 重量部 |
|----|----------------|-----|
| | 前記顔料混練物 | 45 |
| 20 | 中和剤：トリエタノールアミン | 3 |
| | イオン交換水 | 55 |
| | 顔料分散前調整液 | 103 |

次に、この顔料分散前調整液を微細化可能ビーズミル (50nm の有機顔料微粒子生成能力を有する) に逐次、前記分散前調整液を仕込み、3 パス処理して、顔料分散後調整物を作成した。

次に、前記分散後調整物を水酸化ナトリウムで、PH8.5 に調整し、25000G で 5 分間遠心処理して、粗大粒子を除去し、顔料分散後再調整物を作成した。前記分散後再調整物は、固形分 26.0% pH8.3、顔料粒子径 (るい積 50% 分散径) は、100nm 以下であった。

次に、下記配合物①－２を攪拌機に仕込み、90 度で 5 時間攪拌して、分散液中の樹脂を架橋させ、架橋済み調整物を得た（以後、架橋工程という）。前記架橋済み調整物の pH は、約 8 であった。さらに、顔料固形分濃度が 10% かつ、PH 約 9 になるように、イオン交換水と水酸化カリウムで調整し、顔料分散液①を作成した。得られた顔料分散液①は、仕込み理論量として、顔料 100 部に対してスチレン－メチルスチレン－アクリル酸共重合体が約 30 部であり、ポリエステル系ポリウレタン樹脂が約 30 部であった。

| | | |
|--|--|-----|
| 配合物①－２ | | 重量部 |
| 前記分散後再調整物 | | 103 |
| 10 | ポリエステル系ポリウレタン樹脂（固形分 30%） （酸価 50、トリエチルアミン中和） | 20 |
| 架橋剤：20%グリシジルエーテルを骨格とするエポキシ樹脂 （エポキシ当量 200） | | 16 |
| 架橋済み調整物 | | 139 |

15 （顔料分散液②；マゼンタ）

以下に示す配合物②－１を加圧ニーダーに仕込み、室温で 10 時間混練し、顔料混練物を作成した。

| | | |
|---------------------|--|-----|
| 配合物②－１ | | 重量部 |
| C.I. ピグメントバイオレット 19 | | 20 |
| 20 | スチレン－メチルスチレン－アクリル酸共重合体 （酸価 160、重量平均分子量 8000、ガラス転移温度 75 度） | 4 |
| グリセリン | | 15 |
| イソプロピルアルコール | | 4 |
| 顔料混練物 | | 43 |

25 顔料分散前調整液と顔料分散後調整物と分散後再調整物は、顔料分散液①と同様に作成した。次に、下記配合物②－２を攪拌機に仕込み、90 度で 5 時間攪拌して、分散液中の樹脂を架橋させ、架橋済み調整物を得た。前記架橋済み調整物の pH は、約 8 であった。さらに、顔料固形分濃度が 10% かつ、pH が約 9 になるように、イオン交換水と水酸化カリウムで調整し、顔料分散液②

を作成した。得られた顔料分散液②は、仕込み理論量として、顔料 100 部に対してスチレンーメチルスチレンーアクリル酸共重合体が約 20 部であり、ポリエーテル系ポリウレタン樹脂が約 20 部であった。

配合物②ー 2

重量部

| | | |
|----|------------------------------|-----|
| 5 | 前記分散後再調整物 | 100 |
| | ポリエーテル系ポリウレタン樹脂（固形分 20%） | 20 |
| | （酸価 50、トリエチルアミン中和） | |
| | 架橋剤：20%グリシジルエーテルを骨格とするエポキシ樹脂 | 16 |
| | （エポキシ当量 200） | |
| 10 | 架橋済み調整物 | 136 |
| | （顔料分散液③；シアン） | |

以下に示す配合物③ー 1 を加圧ニーダーに仕込み、室温で 10 時間混練し、顔料混練物を作成した。

配合物③ー 1

重量部

| | | |
|----|------------------------------------|----|
| 15 | C. I. ピグメントブルー 15 : 3 | 20 |
| | スチレンーメチルスチレンーアクリル酸共重合体 | 8 |
| | （酸価 160、重量平均分子量 8000、ガラス転移温度 75 度） | |
| | グリセリン | 15 |
| | イソプロピルアルコール | 4 |
| 20 | 顔料混練物 | 47 |

顔料分散前調整液と顔料分散後調整物と分散後再調整物と架橋済み調整物は、顔料分散液①と同様に作成した。さらに、下記配合物③ー 2 を攪拌機に仕込み、90 度で 5 時間攪拌して、分散液中の樹脂を架橋させ、架橋済み調整物を得た。さらに、顔料固形分濃度が 10% かつ、pH が約 9 になるように、イオン交換水と水酸化カリウムで調整し、顔料分散液③を作成した。得られた顔料分散液③は、顔料 100 部に対してスチレンーメチルスチレンーアクリル酸共重合体が約 40 部であり、ポリカーボネイト系ポリウレタン樹脂が約 40 部であった。

配合物③ー 2

重量部

| | |
|--|-----|
| 前記分散後再調整物 | 100 |
| ポリカーボネイト系ポリウレタン樹脂（固形分 20%） （酸価 50、トリエチルアミン中和） | 40 |
| 架橋剤：20%グリシジルエーテルを骨格とするエポキシ樹脂 | 16 |

5 (エポキシ当量 200)

| | |
|---------------|-----|
| 架橋済み調整物 | 156 |
| （顔料分散液④；イエロー） | |

10 顔料分散液②のポリエーテル系ポリウレタン樹脂をポリカーボネイト系ウレタン樹脂に変更し、仕込み重量部を 4 に変更し、さらに、顔料を C. I. ピグメントイエロー 74 に変更した以外は、顔料分散液②と同様にして、顔料分散液④を作成した。得られた顔料分散液④は、顔料 100 部に対してスチレンーメチルスチレンーアクリル酸共重合体が約 20 部であり、ポリカーボネイト系ポリウレタン樹脂が約 20 部であった。

（顔料分散液⑤；マゼンタ）

15 顔料分散液②のスチレンーメチルスチレンーアクリル酸共重合体の仕込み重量部を 8 に変更し、さらに、ポリエーテル系ポリウレタン樹脂をポリエステル系ウレタン樹脂に変更した以外は、顔料分散液②と同様にして、顔料分散液⑤を作成した。得られた顔料分散液⑤は、顔料 100 部に対してスチレンーメチルスチレンーアクリル酸共重合体が約 40 部であり、ポリエステル系ポリウレタン樹脂が約 20 部であった。

20 （顔料分散液⑥；シアン）

25 顔料分散液③の架橋剤をオキサゾリン系架橋剤（オキサゾリン当量 200）に変更し、さらに、仕込み重量部を 8 に変更した以外は、顔料分散液③と同様にして、顔料分散液⑥を作成した。得られた顔料分散液⑥は、顔料 100 部に対してスチレンーメチルスチレンーアクリル酸共重合体が約 20 部であり、ポリカーボネイト系ポリウレタン樹脂が約 20 部であった。

（顔料分散液⑦～⑨；イエロー、マゼンタ、シアン）

顔料分散液①の顔料をそれぞれ C. I. ピグメントイエロー 74、C. I. ピグメントバイオレット 19、C. I. ピグメントブルー 15 : 3 に変更し、顔料分散前調整液

と顔料分散後調整物と分散後再調整物は、顔料分散液①と同様に作成した。それぞれ、架橋工程を実施せずに、顔料固形分濃度が 10%かつ、pH が約 9 になるように、イオン交換水と水酸化カリウムで調整し、顔料分散液⑦～⑨（イエロー、マゼンタ、シアン）を作成した。

- 5 上記の顔料分散液①～⑥を用いて、表 4 のように実施例 B に係るインク組成物を調整した。

〔表 4〕

| 実施例 | Yellow (1) | Magenta (1) | Cyan (1) | Yellow (2) | Magenta (2) | Cyan (2) |
|--------|---------------|----------------|-------------|---------------|----------------|-------------|
| | 配合率 (%) | 配合率 (%) | 配合率 (%) | 配合率 (%) | 配合率 (%) | 配合率 (%) |
| TEA | 0.90 | 0.90 | 0.90 | 0.90 | 0.90 | 0.90 |
| 1,2-HD | 7.00 | 10.00 | 0.00 | 10.00 | 0.00 | 7.00 |
| TEGmBE | 3.00 | 0.00 | 10.00 | 0.00 | 10.00 | 3.00 |
| 純水量 | 59.10 | 69.10 | 74.10 | 59.10 | 69.10 | 74.10 |
| 顔料分散液① | 30.00 | | | | | |
| 顔料分散液② | | 20.00 | | | | |
| 顔料分散液③ | | | 15.00 | | | |
| 顔料分散液④ | | | | 30.00 | | |
| 顔料分散液⑤ | | | | | 20.00 | |
| 顔料分散液⑥ | | | | | | 15.00 |
| 合計 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |

| 実施例 | Yellow (3) | Magenta (3) | Cyan (3) |
|---------------|---------------|----------------|-------------|
| | 配合率 (%) | 配合率 (%) | 配合率 (%) |
| Gly | 15.50 | 15.00 | 12.50 |
| TEA | 0.90 | 0.90 | 0.90 |
| 1,2-HD | 3.00 | 3.00 | 3.00 |
| TEGmBE | 7.00 | 7.00 | 7.00 |
| BYK348 | 0.30 | 0.30 | 0.30 |
| E1010 | 0.10 | 0.10 | 0.10 |
| ブロキセル XL2 | 0.30 | 0.30 | 0.30 |
| EDTA | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| ベンゾトリアゾ ール | 0.05 | 0.05 | 0.05 |
| 純水量 | 72.93 | 73.43 | 6.23 |
| 顔料分散液① | 70.00 | | |
| 顔料分散液② | | 70.00 | |
| 顔料分散液③ | | | 70.00 |
| 合計 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |

上記の顔料分散液⑦～⑨を用いて、表5のように比較例に係るインク組成物を調整した。

〔表5〕

| 比較例 | Yellow (4) | Magenta (4) | Cyan (4) | Yellow (5) | Magenta (5) | Cyan (5) |
|-----------|---------------|----------------|-------------|---------------|----------------|-------------|
| | 配合率 (%) | 配合率 (%) | 配合率 (%) | 配合率 (%) | 配合率 (%) | 配合率 (%) |
| Gly | 15.50 | 15.00 | 12.50 | 15.50 | 15.00 | 12.50 |
| TEA | 0.90 | 0.90 | 0.90 | 0.90 | 0.90 | 0.90 |
| 1,2-HD | 7.00 | 10.00 | 0.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 |
| TEGmBE | 3.00 | 0.00 | 10.00 | 7.00 | 7.00 | 7.00 |
| BYK348 | 0.30 | 0.30 | 0.30 | 0.30 | 0.30 | 0.30 |
| E1010 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 |
| プロキセルXL2 | 0.30 | 0.30 | 0.30 | 0.30 | 0.30 | 0.30 |
| EDTA | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| ベンゾトリアゾール | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 |
| 純水量 | 42.93 | 53.43 | 61.23 | 2.93 | 3.43 | 6.23 |
| 顔料分散液⑦ | 30.00 | | | 70.00 | | |
| 顔料分散液⑧ | | 20.00 | | | 70.00 | |
| 顔料分散液⑨ | | | 15.00 | | | 70.00 |
| 合計 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |

5

〔試験例〕

上記実施例または比較例に記載のインク組成物をインクジェットプリンタ（セイコーエプソン株式会社製；PM900C）に充填し、インクジェット専用紙（セイコーエプソン株式会社製：PM写真用紙）に対して、720×720dpiにてduty80%（インク重量は、10～11mg/inch²）で印刷を行った。

10

なお、「duty」とは、下式で算出される値である。

$$\text{duty}(\%) = \text{実印刷ドット数} / (\text{縦解像度} \times \text{横解像度}) \times 100$$

(式中、「実印刷ドット数」は単位面積当たりの実印刷ドット数であり、「縦解像度」および「横解像度」はそれぞれ単位面積当たりの解像度である。100% duty とは、画素に対する単色の最大インク重量を意味する。)

5 (光沢付与性の評価)

前記各印刷物について、村上色彩技術研究所社製「GP-200」を用い、12V50W、入射光束径 $\phi 1\text{mm}$ 、反射光束径 $\phi 1.5\text{mm}$ 、ND10 フィルター、入射角度 45 度、煽り角度 0 度で、標準鏡面板を 42.5 として、光沢度を測定した。前記評価色についての光沢度の最高値の平均値を求め、これを平均光沢度とした。平均光沢度の値によって、以下のように光沢付与性を評価した。

AA : 平均光沢度が 50 以上

A : 平均光沢度が 40 以上、50 未満

B : 平均光沢度が 30 以上、40 未満

15 C : 平均光沢度が 20 以上、30 未満

D : 平均光沢度が 10 以上、20 未満

E : 平均光沢度が 10 未満

(ブロンズ性の評価)

20 実施例に記載のインク組成物をプリンタ PM-900C (セイコーエプソン株式会社製) に充填し、PM 写真用紙 (セイコーエプソン株式会社製) にベタパターンを印刷した。光源を記録面と 45° をなすように設置し、光源から正反射をなす位置から観察したときのブロンズの程度を以下の基準で判定した。

A : ブロンズがほとんどない

B : 明らかにブロンズがある

25 C : ブロンズが著しい

光沢付与性及びブロンズ性の評価結果を表 6 に示す。

[表 6]

| 実施例 | Yellow (1) | Magen ta (1) | Cyan (1) | Yellow (2) | Magen ta (2) | Cyan (2) | Yellow (3) | Magen ta (3) | Cyan (3) |
|------|---------------|--------------------|-------------|---------------|--------------------|-------------|---------------|--------------------|-------------|
| 光沢性 | A | A | A | A | A | A | C | C | C |
| ブロンズ | A | A | A | A | A | A | A | A | A |

| 比較例 | Yellow (4) | Magen ta (4) | Cyan (4) | Yellow (5) | Magen ta (5) | Cyan (5) |
|------|---------------|--------------------|-------------|---------------|--------------------|-------------|
| 光沢性 | A | A | A | C | C | C |
| ブロンズ | B | B | B | B | B | B |

表 6 に示すように、実施例 B に係るインクは、比較例に係るインクに比べて、優れた光沢性及び耐ブロンズ性を与えることが分かった。

5

実施例 C

以下のようにして実施例 C に係る顔料分散液①～⑥、及び比較例に係る顔料分散液⑦～⑨を調整した。

(顔料分散液①；イエロー)

- 10 以下に示す配合物①－1 を加圧ニーダーに仕込み、室温で 10 時間混練し、顔料混練物を作成した。

| 配合物①－1 | 重量部 |
|---|-----|
| C. I. ピグメントイエロー74 | 20 |
| スチレンーメチルスチレンーアクリル酸共重合体 | 3 |
| 15 (酸価 240、重量平均分子量 16500、ガラス転移温度 100 度) | |
| グリセリン | 15 |
| イソプロピルアルコール | 4 |
| 顔料混練物 | 42 |

次に、以下に示す各成分を攪拌機に仕込み、95 度で 2 時間過熱攪拌し、顔

料分散前調整液を作成した。

重量部

前記顔料混練物 42

中和剤：トリエタノールアミン 3

5 イオン交換水 55

顔料分散前調整液 100

次に、この顔料分散前調整液を微細化可能ビーズミル（50nm の有機顔料微粒子生成能力を有する）に逐次、前記分散前調整液を仕込み、3 パス処理して、顔料分散後調整物を作成した。

10 次に、前記分散後調整物を水酸化ナトリウムで、PH8.5 に調整し、25000G で 5 分間遠心処理して、粗大粒子を除去し、顔料分散後再調整物を作成した。前記分散後再調整物は、固形分 23.0% pH8.3、顔料粒子径（るい積 50% 分散径）は、100nm 以下であった。

次に、下記配合物①－2 を攪拌機に仕込み、90 度で 5 時間攪拌して、分散液中の樹脂を架橋させ、架橋済み調整物を得た（以後、架橋工程という）。前記架橋済み調整物の pH は、約 8 であった。さらに、顔料固形分濃度が 10% かつ、PH 約 9 になるように、イオン交換水と水酸化カリウムで調整し、顔料分散液①を作成した。得られた顔料分散液①は、仕込み理論量として、顔料 100 部に対してスチレンーメチルスチレンーアクリル酸共重合体が約 15 部であり、
20 ポリエステル系ポリウレタン樹脂が約 15 部であった。

配合物①－2 重量部

前記分散後再調整物 100

ポリエステル系ポリウレタン樹脂（固形分 30%） 10

（酸価 50、トリエチルアミン中和）

25 架橋剤：20% グリシジルエーテルを骨格とするエポキシ樹脂 8

（エポキシ当量 200）

架橋済み調整物 118

（顔料分散液②；マゼンタ）

以下に示す配合物②－1 を加圧ニーダーに仕込み、室温で 10 時間混練し、

顔料混練物を作成した。

| | | |
|--|--|-----|
| 配合物②－1 | | 重量部 |
| C. I. ピグメントバイオレット 19 | | 20 |
| スチレンーメチルスチレンーアクリル酸共重合体 | | 2 |
| 5 (酸価 240、重量平均分子量 16500、ガラス転移温度 100 度) | | |
| グリセリン | | 15 |
| イソプロピルアルコール | | 4 |
| 顔料混練物 | | 41 |

- 10 顔料分散前調整液と顔料分散後調整物と分散後再調整物は、顔料分散液①と同様に作成した。次に、下記配合物②－2を攪拌機に仕込み、90 度で 5 時間攪拌して、分散液中の樹脂を架橋させ、架橋済み調整物を得た。前記架橋済み調整物の pH は、約 8 であった。さらに、顔料固形分濃度が 10% かつ、pH が約 9 になるように、イオン交換水と水酸化カリウムで調整し、顔料分散液②
- 15 してスチレンーメチルスチレンーアクリル酸共重合体が約 10 部であり、ポリエーテル系ポリウレタン樹脂が約 10 部であった。

| | | |
|------------------------------|--|-----|
| 配合物②－2 | | 重量部 |
| 前記分散後再調整物 | | 100 |
| ポリエーテル系ポリウレタン樹脂 (固形分 20%) | | 10 |
| 20 (酸価 50、トリエチルアミン中和) | | |
| 架橋剤：20%グリシジルエーテルを骨格とするエポキシ樹脂 | | 8 |
| (エポキシ当量 200) | | |
| 架橋済み調整物 | | 118 |
| (顔料分散液③；シアン) | | |

- 25 以下に示す配合物③－1を加圧ニーダーに仕込み、室温で 10 時間混練し、顔料混練物を作成した。

| | | |
|------------------------|--|-----|
| 配合物③－1 | | 重量部 |
| C. I. ピグメントブルー 15 : 3 | | 20 |
| スチレンーメチルスチレンーアクリル酸共重合体 | | 4 |

(酸価 240、重量平均分子量 16500、ガラス転移温度 100 度)

| | |
|------------|----|
| グリセリン | 15 |
| ソプロピルアルコール | 4 |
| 顔料混練物 | 43 |

- 5 顔料分散前調整液と顔料分散後調整物と分散後再調整物と架橋済み調整物は、顔料分散液①と同様に作成した。さらに、下記配合物③-2を攪拌機に仕込み、90度で5時間攪拌して、分散液中の樹脂を架橋させ、架橋済み調整物を得た。さらに、顔料固形分濃度が10%かつ、pHが約9になるように、イオン交換水と水酸化カリウムで調整し、顔料分散液③を作成した。得られた顔料分散液③は、顔料100部に対してスチレン-メチルスチレン-アクリル酸共重合体が約20部であり、ポリカーボネイト系ポリウレタン樹脂が約20部であった。

| | |
|--------------------------------|-----|
| 配合物③-2 | 重量部 |
| 前記分散後再調整物 | 100 |
| 15 ポリカーボネイト系ポリウレタン樹脂 (固形分 20%) | 20 |
| (酸価 50、トリエチルアミン中和) | |
| 架橋剤：20%グリシジルエーテルを骨格とするエポキシ樹脂 | 8 |
| (エポキシ当量 200) | |
| 架橋済み調整物 | 128 |

- 20 (顔料分散液④；イエロー)

顔料分散液②のポリエーテル系ポリウレタン樹脂をポリカーボネイト系ウレタン樹脂に変更し、仕込み重量部を4に変更し、さらに、顔料をC.I.ピグメントイエロー74に変更した以外は、顔料分散液②と同様にして、顔料分散液④を作成した。得られた顔料分散液④は、顔料100部に対してスチレン-メチルスチレン-アクリル酸共重合体が約10部であり、ポリカーボネイト系ポリウレタン樹脂が約20部であった。

- 25 (顔料分散液⑤；マゼンタ)

顔料分散液②のスチレン-メチルスチレン-アクリル酸共重合体の仕込み重量部を4に変更し、さらに、ポリエーテル系ポリウレタン樹脂をポリエステル

ル系ウレタン樹脂に変更した以外は、顔料分散液②と同様にして、顔料分散液⑤を作成した。得られた顔料分散液⑤は、顔料 100 部に対してスチレンーメチルスチレンーアクリル酸共重合体が約 20 部であり、ポリエステル系ウレタン樹脂が約 10 部であった。

5 (顔料分散液⑥；シアン)

顔料分散液③のポリカーボネイト系ポリウレタン樹脂をポリエーテル系ウレタンに変更し、架橋剤をオキサゾリン系架橋剤（オキサゾリン当量 200）に変更し、さらに、仕込み重量部を 4 に変更した以外は、顔料分散液③と同様にして、顔料分散液⑥を作成した。得られた顔料分散液⑥は、顔料 100 部に対してスチレンーメチルスチレンーアクリル酸共重合体が約 20 部であり、ポリエーテル系ポリウレタン樹脂が約 20 部であった。

(顔料分散液⑦～⑨；イエロー、マゼンタ、シアン)

顔料分散液①の顔料をそれぞれ C. I. ピグメントイエロー74、C. I. ピグメントバイオレット 19、C. I. ピグメントブルー15：3に変更し、顔料分散前調整液と顔料分散後調整物と分散後再調整物は、顔料分散液①と同様に作成した。それぞれ、架橋工程を実施せずに、顔料固形分濃度が 10%かつ、pHが約 9 になるように、イオン交換水と水酸化カリウムで調整し、顔料分散液⑦～⑨（イエロー、マゼンタ、シアン）を作成した。

上記の顔料分散液①～⑥を用いて、表 7 のように実施例 C に係るインク組成物を調整した。

〔表 7〕

| 実施例 | Yellow (1) | Magenta (1) | Cyan (1) | Yellow (2) | Magenta (2) | Cyan (2) |
|--------|---------------|----------------|-------------|---------------|----------------|-------------|
| | 配合率 (%) | 配合率 (%) | 配合率 (%) | 配合率 (%) | 配合率 (%) | 配合率 (%) |
| TEA | 0.90 | 0.90 | 0.90 | 0.90 | 0.90 | 0.90 |
| 1,2-HD | 7.00 | 10.00 | 0.00 | 10.00 | 0.00 | 7.00 |
| TEGmBE | 3.00 | 0.00 | 10.00 | 0.00 | 10.00 | 3.00 |
| 純水量 | 59.10 | 69.10 | 74.10 | 59.10 | 69.10 | 74.10 |
| 顔料分散液① | 30.00 | | | | | |
| 顔料分散液② | | 20.00 | | | | |
| 顔料分散液③ | | | 15.00 | | | |
| 顔料分散液④ | | | | 30.00 | | |
| 顔料分散液⑤ | | | | | 20.00 | |
| 顔料分散液⑥ | | | | | | 15.00 |
| 合計 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |

| 実施例 | Yellow (3) | Magenta (3) | Cyan (3) |
|---------------|---------------|----------------|-------------|
| | 配合率 (%) | 配合率 (%) | 配合率 (%) |
| Gly | 15.50 | 15.00 | 12.50 |
| TEA | 0.90 | 0.90 | 0.90 |
| 1,2-HD | 3.00 | 3.00 | 3.00 |
| TEGmBE | 7.00 | 7.00 | 7.00 |
| BYK348 | 0.30 | 0.30 | 0.30 |
| E1010 | 0.10 | 0.10 | 0.10 |
| プロセル XL2 | 0.30 | 0.30 | 0.30 |
| EDTA | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| ベンゾトリアゾ ール | 0.05 | 0.05 | 0.05 |
| 純水量 | 72.93 | 73.43 | 6.23 |
| 顔料分散液① | 70.00 | | |
| 顔料分散液② | | 70.00 | |
| 顔料分散液③ | | | 70.00 |
| 合計 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |

上記の顔料分散液⑦～⑨を用いて、表 8 のように比較例に係るインク組成物を調整した。

〔表 8〕

| 比較例 | Yellow (4) | Magenta (4) | Cyan (4) | Yellow (5) | Magenta (5) | Cyan (5) |
|-----------|---------------|----------------|-------------|---------------|----------------|-------------|
| | 配合率 (%) | 配合率 (%) | 配合率 (%) | 配合率 (%) | 配合率 (%) | 配合率 (%) |
| Gly | 15.50 | 15.00 | 12.50 | 15.50 | 15.00 | 12.50 |
| TEA | 0.90 | 0.90 | 0.90 | 0.90 | 0.90 | 0.90 |
| 1,2-HD | 7.00 | 10.00 | 0.00 | 3.00 | 3.00 | 3.00 |
| TEGmBE | 3.00 | 0.00 | 10.00 | 7.00 | 7.00 | 7.00 |
| BYK348 | 0.30 | 0.30 | 0.30 | 0.30 | 0.30 | 0.30 |
| E1010 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 |
| プロキセル XL2 | 0.30 | 0.30 | 0.30 | 0.30 | 0.30 | 0.30 |
| EDTA | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| ベンゾトリアゾール | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 |
| 純水量 | 42.93 | 53.43 | 61.23 | 2.93 | 3.43 | 6.23 |
| 顔料分散液⑦ | 30.00 | | | 70.00 | | |
| 顔料分散液⑧ | | 20.00 | | | 70.00 | |
| 顔料分散液⑨ | | | 15.00 | | | 70.00 |
| 合計 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |

5 〔試験例〕

上記実施例または比較例に記載のインク組成物をインクジェットプリンタ（セイコーエプソン株式会社製；PM900C）に充填し、インクジェット専用紙（セイコーエプソン株式会社製：PM写真用紙）に対して、720×720dpi にて duty80%（インク重量は、10～11mg/inch²）で印刷を行った。

10 なお、「duty」とは、下式で算出される値である。

$$\text{duty}(\%) = \text{実印刷ドット数} / (\text{縦解像度} \times \text{横解像度}) \times 100$$

(式中、「実印刷ドット数」は単位面積当たりの実印刷ドット数であり、「縦解像度」および「横解像度」はそれぞれ単位面積当たりの解像度である。100% duty とは、画素に対する単色の最大インク重量を意味する。)

(光沢付与性の評価)

- 5 前記各印刷物について、村上色彩技術研究所社製「GP-200」を用い、12V50W、入射光束絞り ϕ 1mm、反射光束絞り ϕ 1.5mm、ND10フィルター、入射角度45度、煽り角度0度で、標準鏡面板を42.5として、光沢度を測定した。前記評価色についての光沢度の最高値の平均値を求め、これを平均光沢度とした。平均光沢度の値によって、以下のように光沢付与性を評価した。

AA : 平均光沢度が50以上

A : 平均光沢度が40以上、50未満

B : 平均光沢度が30以上、40未満

C : 平均光沢度が20以上、30未満

- 15 D : 平均光沢度が10以上、20未満

E : 平均光沢度が10未満

(保存安定性の評価)

- 前記各分散液を用いて作成したインク組成物を60℃で1ヶ月放置し、初期品との粘度の差を調べた。測定機器としてDIGITAL VISCOMATE MODEL
20 VM-100A(山一電機株式会社製)を用い、測定条件は20℃とした。以下の基準によって、保存安定性を評価した。

判定A : 粘度の変化率が5%以内である

判定B : 粘度の変化率が5%以上10%以内である

光沢付与性及び保存安定性の評価結果を表9に示す。

- 25 [表9]

| 実施例 | Yellow (1) | Magen ta (1) | Cyan (1) | Yellow (2) | Magen ta (2) | Cyan (2) | Yellow (3) | Magen ta (3) | Cyan (3) |
|-------|---------------|--------------------|-------------|---------------|--------------------|-------------|---------------|--------------------|-------------|
| 光沢性 | A | A | A | A | A | A | C | C | C |
| 保存安定性 | A | A | A | A | A | A | A | A | A |

| 比較例 | Yellow (4) | Magen ta (4) | Cyan (4) | Yellow (5) | Magen ta (5) | Cyan (5) |
|-------|---------------|--------------------|-------------|---------------|--------------------|-------------|
| 光沢性 | A | A | A | C | C | C |
| 保存安定性 | B | B | B | B | B | B |

表 9 に示すように、実施例 C に係るインクは、比較例に係るインクに比べて、優れた光沢性及び保存安定性を与えることが分かった。

5 産業上の利用可能性

本発明によれば、優れた光沢性、及びブロンズ防止性を有する画像形成のための優れた保存安定性を有するインク組成物を調製することのできる顔料分散液、並びに優れた光沢性、ブロンズ防止性、及びインク組成物の保存安定性を実現することのできるインク組成物及びインクセットが提供される。

10 また、本発明の顔料分散液並びにインク組成物は、吐出安定性及び目詰り防止性においても優れており、また、高画質を実現することができるものである。

請 求 の 範 囲

1. 顔料と、水性媒体と、疎水性モノマーと親水性モノマーとの共重合樹脂と、ウレタン樹脂と、を少なくとも含む顔料分散液。

5

2. 前記共重合樹脂及び前記ウレタン樹脂は、1 / 2 ~ 2 / 1 の重量比（前者 / 後者）である、請求の範囲第 1 項記載の顔料分散液。

10

3. 前記共重合樹脂の含有量は、前記顔料 100 重量部に対して 10 ~ 50 重量部であり、

前記ウレタン樹脂の含有量は、前記顔料 100 重量部に対して 10 ~ 40 重量部である、請求の範囲第 1 項記載の顔料分散液。

15

4. 前記共重合樹脂の酸価は、50 ~ 320 である、請求の範囲第 1 項記載の顔料分散液。

5. 前記ウレタン樹脂の酸価は、10 ~ 300 である、請求の範囲第 4 項記載の顔料分散液。

20

6. 前記共重合樹脂及び前記ウレタン樹脂は、1 / 2 ~ 2 / 1 の重量比（前者 / 後者）である、請求の範囲第 3 項 ~ 第 5 項の何れかに記載の顔料分散液。

25

7. 前記共重合樹脂が、スチレンー（メタ）アクリル酸共重合樹脂、スチレンーメチルスチレンー（メタ）アクリル酸共重合樹脂、又はスチレンーマレイン酸共重合樹脂、（メタ）アクリル酸ー（メタ）アクリル酸エステル共重合樹脂、又はスチレンー（メタ）アクリル酸ー（メタ）アクリル酸エステル共重合樹脂の少なくともいずれかである、請求の範囲第 1 項 ~ 第 6 項の何れかに記載の顔料分散液。

8. 前記ウレタン樹脂が、ウレタン結合及び／又はアミド結合と、酸性基と、を有する、請求の範囲第1項～第7項の何れかに記載の顔料分散液。
- 5 9. 前記顔料の固形分と、顔料以外の固形分と、の重量比（前者／後者）が、100／20～100／80である、請求の範囲第1項～第8項の何れかに記載の顔料分散液。
- 10 10. 前記共重合樹脂の含有量は、前記顔料100重量部に対して10～50重量部であり、
- 10 前記ウレタン樹脂の含有量は、前記顔料100重量部に対して10～40重量部である、請求の範囲第1項、第2項、第4項～第9項の何れかに記載の顔料分散液。
- 15 11. 前記共重合樹脂の酸価は、50～320であり、
- 15 前記ウレタン樹脂の酸価は、10～300である、請求の範囲第1項～第3項、第6項～第10項の何れかに記載の顔料分散液。
12. 前記共重合樹脂の重量平均分子量（Mw）は、2,000～3万であり、
- 20 前記ウレタン樹脂の重量平均分子量（Mw）は、100～20万である、請求の範囲第1項～第11項の何れかに記載の顔料分散液。
13. 前記共重合樹脂のガラス転移温度（T_g；JIS K6900に従い測定）は、30℃以上であり、
- 25 前記ウレタン樹脂のガラス転移温度（T_g；JIS K6900に従い測定）は、－50～200℃である、請求の範囲第1項～第12項の何れかに記載の顔料分散液。
14. 前記共重合樹脂の最大粒径が0.3μm以下であり、

前記ウレタン樹脂の最大粒径が、 $0.3\mu\text{m}$ 以下である、請求の範囲第1項～第13項の何れかに記載の顔料分散液。

5 15. 前記顔料は、有機顔料である、請求の範囲第1項～第14項の何れかに記載の顔料分散液。

16. 前記顔料は、混練処理された顔料である、請求の範囲第1項～第15項の何れかに記載の顔料分散液。

10 17. 前記顔料は、ビーズミル又は衝突型ジェット粉砕機によって調製された顔料である、請求の範囲第1項～第16項の何れかに記載の顔料分散液。

18. イオン交換処理又は限外処理がなされてなる、請求の範囲第1項～第17項の何れかに記載の顔料分散液。

15

19. グリシジルエーテルを骨格とするエポキシ樹脂、又はオキサゾリン基を有する樹脂が、架橋剤として添加されてなる、請求の範囲第1項～第18項の何れかに記載の顔料分散液。

20 20. 前記架橋剤は、カルボキシル基と反応する樹脂である、請求の範囲第19項記載の顔料分散液。

21. 前記架橋剤の添加量は、前記ウレタン樹脂に対して1～50重量%である、請求の範囲第19項又は第20項記載の顔料分散液。

25

22. 前記架橋剤と反応した前記ウレタン樹脂の重量平均分子量 (M_w) が1万以上である、請求の範囲第21項記載の顔料分散液。

23. 前記架橋剤の添加量の有効固形分重量比 (架橋剤の量 / (疎水性モノ

マーと親水性モノマーとの共重合樹脂と、ウレタン樹脂との合計量)) が、0.5 / 100 ~ 50 / 100 である、請求の範囲第 19 項 ~ 第 22 項の何れかに記載の顔料分散液。

5 24. 請求の範囲第 1 項 ~ 第 23 項の何れかに記載の顔料分散液と、水性媒体とを少なくとも含有してなるインク組成物。

25. 前記水性媒体が、浸透溶媒、湿潤溶媒及び / 又は界面活性剤を含む、請求の範囲第 24 項記載のインク組成物。

10

26. 前記浸透溶媒が、アルカンジオール類及び / 又はグリコールエーテル類である、請求の範囲第 25 項記載のインク組成物。

15

27. 前記湿潤溶媒が、多価アルコール類である、請求の範囲第 25 項又は第 26 項記載のインク組成物。

28. 前記界面活性剤が、アセチレングリコール類及び / 又はポリシロキサン類である、請求の範囲第 25 項 ~ 第 27 項の何れかに記載のインク組成物。

20

29. さらに、pH 調整剤として、アルカノールアミン類又はアルキルアミン類を含有していることを特徴とする請求の範囲第 24 項 ~ 第 28 項の何れかに記載のインク組成物。

25

30. pH が 8.0 以上であり、顔料の最大粒子径が $0.3 \mu\text{m}$ 以下であり、かつ、るい積 50 % 分散径が $0.15 \mu\text{m}$ 以下である、請求の範囲第 24 項 ~ 第 29 項の何れかに記載のインク組成物。

31. 前記顔料の含有量が、インク組成物中 10 重量 % 以下である、請求の範囲第 24 項 ~ 第 30 項の何れかに記載のインク組成物。

32. 請求の範囲第24項～第31項の何れかに記載のインク組成物を少なくとも備えてなるインクセット。

5 33. 混練処理又はチップ処理によって顔料粒径を微細化しかつ均一化する前処理工程と、

疎水性モノマーと親水性モノマーとの共重合樹脂を添加した後、ビーズミル又は衝突型ジェット粉砕機を用いて、顔料を分散させる分散工程と、

さらにウレタン樹脂及び架橋剤を添加し、架橋処理する後処理工程と、

10 を含む、顔料分散液の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005216

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C09C3/10, B41J2/01

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C09C3/10, B41J2/01

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X Y | JP 2000-239392 A (Mikuni Shikiso Kabushiki Kaisha), 05 September, 2000 (05.09.00), Claims; Par. Nos. [0018] to [0046], [0058] to [0059] (Family: none) | 1-33 1-33 |
| X Y | JP 2002-167536 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 11 June, 2002 (11.06.02), Claims; Par. Nos. [0030] to [0041], [0050] to [0051], [0088] to [0091] & EP 1167466 A1 & US 2002-19458 A & US 2003-166742 A | 1-18, 24-33 1-33 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 May, 2004 (13.05.04)

Date of mailing of the international search report
01 June, 2004 (01.06.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005216

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|--|
| X | JP 2001-348518 A (Sharp Corp.), 18 December, 2001 (18.12.01), Claims; Par. Nos. [0098] to [0109], [0138] to [0150] (Family: none) | 1-18, 24-27, 29-33 1-33 |
| Y | JP 2003-34071 A (Eastman Kodak Co.), 04 February, 2003 (04.02.03), Claims; Par. Nos. [0035] to [0040], [0055] to [0058] & EP 1270251 A2 & US 6533408 B | 1-33 |
| P, X | JP 2003-213164 A (Fuji Shikiso Kabushiki Kaisha), 30 July, 2003 (30.07.03), Claims; Par. Nos. [0018] to [0046], [0058] to [0059] (Family: none) | 1-3, 6-10, 14-18, 24-33 5, 11-13, 19-23 |
| P, A | | |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ C09C3/10, B41J2/01

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ C09C3/10, B41J2/01

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| X | JP 2000-239392 A (御国色素株式会社) 2000.09.05 | 1-33 |
| Y | 特許請求の範囲、【0018】 - 【0046】 【0058】 - 【0059】 (ファミリーなし) | 1-33 |
| X | JP 2002-167536 A (三菱化学株式会社) 2002.06.11 | 1-18, 24-33 |
| Y | 特許請求の範囲、【0030】 - 【0041】 【0050】 - 【0051】 【0088】 - 【0091】 & EP 1167466 A1 & US 2002-19458 A & US 2003-166742 A | 1-33 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13.05.2004

国際調査報告の発送日

01.6.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山田 泰之

4 V

8720

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|---|------------------------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| X | JP 2001-348518 A (シャープ株式会社) 2001. 12. 18 | 1-18, 24-27 |
| Y | 特許請求の範囲、【0098】 - 【0109】 【0138】 - 【0150】 (ファミリーなし) | 29-33 1-33 |
| Y | JP 2003-34071 A (イーストマン コダック カンパニー) 2003. 02. 04 | 1-33 |
| | 特許請求の範囲、【0035】 - 【0040】 【0055】 - 【0058】 & EP 1270251 A2 & US 6533408 B | |
| P X | JP 2003-213164 A (富士色素株式会社) 2003. 07. 30 | 1-3, 6-10, |
| P A | 特許請求の範囲、【0018】 - 【0046】 【0058】 - 【0059】 (ファミリーなし) | 14-18, 24-33 5, 11-13, 19-23 |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.